

SÉRIE A, N° 3108.

N° D'ORDRE : 3980.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES FEUILLADE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉDUCTION ET DE L'OXY-
DATION ÉLECTROLYTIQUES DES SYSTÈMES IRRÉVERSIBLES
EN ÉVOLUTION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 novembre 1956 devant la Commission d'Examen :

MM. AUDUBERT,	<i>Président</i>
GELOSO,	} <i>Examineurs.</i>
SOUCHAY.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1958

SÉRIE A, N° 3108.

N° D'ORDRE : 3980.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES FEUILLADE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉDUCTION ET DE L'OXY-
DATION ÉLECTROLYTIQUES DES SYSTÈMES IRRÉVERSIBLES
EN ÉVOLUTION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 novembre 1956 devant la Commission d'Examen :

MM. AUDUBERT,	<i>Président</i>
GELOSO,	} <i>Examineurs.</i>
SOUCHAY.	



CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1958

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	THELLIER.....	T	Physique du globe.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
FOCH.....	T	Mécanique physique et Exper.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	QUELET.....	T	Chimie organique.
PERES.....	T	Mécanique des fluides et applications.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BARRABE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	JUNG.....	T	Pétrographie.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
J. BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	WIEMANN.....	T	Chimie organique structurale.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	AMIEL.....	T	Chimie (P.C.B.).
WYART.....	T	Minéralogie.	HOCART.....	T	Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	MAY.....		Biologie animale (P.C.B.).
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	FELDMANN.....		Biologie (P.C.B.).
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	JOST.....	T	Biologie (P.C.B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	SCHWARTZ.....	T	Méth. Mathématique de la physique.
COULOMB.....	T	Physique du globe.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	MALAVARD.....	T	Aviation.
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
P. DRACH.....	T	Zoologie.	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
KASTLER.....	T	Physique.	BÉNARD.....	T	Chimie (P.C.B.).
EPHROSSI.....	T	Génétique.	BUVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	DUGUÉ.....	T	Statistiques mathématiques.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	GELOSO.....		Chimie (S.P.C.N.).
GAUTHERET.....	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
M. MORAND.....	T	Physique.	CHADEFAUD.....		Botanique.
SOLEILLET.....	T	Physique.	DESTRIAU.....		Physique (M.P.C.).
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M ^{lle} Le BRETON.....		Physiologie générale.
DANJON.....	T	Astronomie.	SALEM.....		Mathématiques générales.
FROMAGEOT.....	T	Chimie Biologique.	LELONG.....	T	Mathématiques générales.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	DEVILLIERS.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	EHRESMANN.....	T	Topologie Algébrique.
PETIT.....	T	Biologie maritime.	FRANÇON.....	T	Physique (M.P.C.).
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.	GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
EICHHORN.....	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	PISOT.....	T	Calcul des probabilités.
DE CUGNAC.....		Biologie Végétale (P.C.B.).	ROCH (E.).....	T	Géologie.
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.	SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.
			TERNIER.....	T	Paléontologie stratigraphique.
			ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
			JOLIOT.....	T	Physique nucléaire et radioactivité.

Secrétaire général..... Ch. MONIER.

« Je désire que ce que j'écrirai soit seulement pris pour une hypothèse, laquelle peut être fort éloignée de la vérité; mais encore que cela fût, je croirai avoir beaucoup fait si toutes les choses qui en seront déduites sont entièrement conformes aux expériences; car si cela se trouve, elle ne sera pas moins utile à la vie que si elle était vraie. »

DESCARTES,

« Principes de la philosophie » 3^e partie, § 44.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552424_0009

PREMIÈRE PARTIE

ETUDE THÉORIQUE DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION ELECTROCHIMIQUE PAR LA MÉTHODE A COURANT CONSTANT

I. INTRODUCTION GÉNÉRALE

A. — Orientation et projets de recherche.

Cette étude a été poursuivie dans le but de donner une suite aux expériences effectuées dans notre laboratoire (L^{3, 4, 5}) sur les systèmes d'oxydo-réduction dits réversibles et d'étendre à un groupe plus large de corps les conclusions qui en avaient alors été tirées. Nous pensions donc, à l'origine, reprendre les travaux menés en 1904 par HABER et RÜSS (H¹) sur la réduction des nitrocomposés (B⁸) et déterminer, par les méthodes classiques de la surtension, la cinétique d'une telle réduction. L'échec de ces essais nous a conduit à rechercher une nouvelle méthode de détermination des cinétiques électrochimiques permettant aussi le calcul des paramètres essentiels de l'électrolyse: nombres de transfert et énergies d'activation. Avant d'introduire cette théorie nous avons jugé utile de donner quelques précisions sur les phénomènes électrolytiques irréversibles. Nous présenterons ensuite le problème fondamental de la détermination du processus cinétique au cours d'une réduction ou oxydation électrolytiques.

B. — Généralités sur les réactions électrolytiques irréversibles.

1. Définitions cinétiques.

Dans un système électrochimique, l'irréversibilité apparaît dès qu'on s'écarte de l'équilibre, en particulier dès qu'une électrode débite un certain courant. La mise en équation rigoureuse de tels effets ne date que de quelques années. Auparavant, les auteurs ont dû se contenter de définitions assez vagues ne faisant appel qu'à la thermodynamique contemporaine.

Ainsi, en 1927, J. B. CONNANT (C⁶) définit des « potentiels apparents de réduction ou d'oxydation » obtenus en soumettant le système à l'action d'un réactif d'oxydoréduction critique agissant d'une manière réversible. Il apparaît pourtant, chez WÜRMER (W⁵) et plus récemment chez EMSCHWILLER (E²), que l'irréversibilité peut se traduire cinétiquement par la différence des vitesses de la réaction d'électrode dans ses deux sens.

Des progrès considérables ont été réalisés lorsqu'on a commencé d'étudier la cinétique du phénomène d'électrode. Chez R. AUDUBERT (A⁴, A⁶), la vitesse du phénomène électrochimique, autrement dit la densité de courant, se trouve exprimée sous la forme d'une différence: $i = i_1 - i_2$ où i_1 et i_2 sont les vitesses de la réaction dans les deux sens. i_1 et i_2 représentant des vitesses de réaction monomoléculaire peuvent s'écrire: $i_1 = k_1 c$,

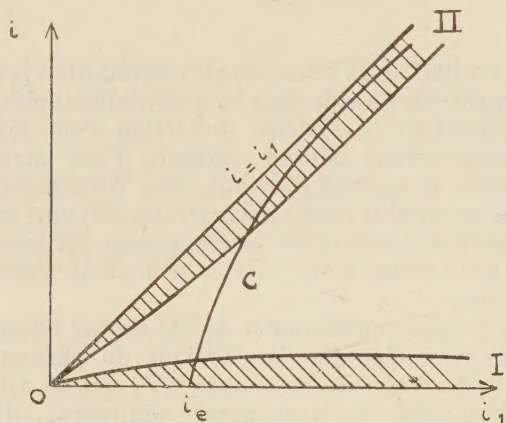
$$i_2 = k_2 c', \quad \text{où} \quad \begin{cases} k_1 = k_1^0 \exp \left(\frac{\alpha v F V}{RT} \right) \\ k_2 = k_2^0 \exp \left(-\frac{\beta v F V}{RT} \right) \end{cases} \quad (I)$$

c et c' étant les concentrations superficielles des substances qui réagissent à l'électrode suivant le schéma: $C \pm ve^- \rightleftharpoons C'$. Il est bien évident que, simultanément, peuvent se produire des réactions purement chimiques, équilibrées ou non, entre C , C' et les autres corps en solution qui ne réagissent pas à l'électrode. De même, dans les milieux non agités, apparaît une diffusion qui ralentit le phénomène et provoque un régime évolutif.

Dans ces conditions, BOWDEN et AGAR (B⁵) définissent la réaction électrochimique irréversible comme celle qui procède à vitesses partielles lentes, les paramètres k_1 , k_2 ayant des valeurs finies. Écrivons i sous la forme:

$$i = i_e \left\{ \exp \left(\frac{\alpha v F \eta}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{\beta v F \eta}{RT} \right) \right\}$$

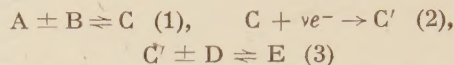
où le courant d'échange $i_e = k_1 c = k_2 c'$, pour une surtension $\eta_1 = 0$. Cette formule est valable seulement en l'absence de diffusion. En négligeant l'influence des α et β qui restent du même ordre pour tous les systèmes, on voit que, pour une certaine surtension, le courant i est proportionnel au courant d'échange, ce qui permet donc de dire que l'irréversibilité d'un système croît lorsque son courant d'échange diminue. Il en résulte encore qu'en dehors de l'équilibre les surtensions seront d'autant plus fortes pour une même intensité que la réaction est plus irréversible. Courant d'échange faible, grande surtension relative sont donc caractéristiques des systèmes dits irréversibles.



Le diagramme ci-dessus où le courant total i et le courant direct i_1 sont portés en coordonnées schématisent ces résultats. Chaque point du demi-quadrant inférieur représente l'état d'un système électrochimique débitant une certaine intensité i . D'après la définition cinétique de l'irréversibilité, il est clair que les systèmes dits réversibles se placeront dans une certaine zone I au voisinage de l'axe des i_1 (représentant lui-même l'état réversible parfait, en l'occurrence $i = 0$) alors que les systèmes très irréversibles se grouperont dans la zone II au voisinage de la droite d'irréversibilité parfaite $i = i_1$. La courbe C représente la courbe de surtension d'un système dont le courant d'échange est i_e . La courbe C tend toujours, plus ou moins rapidement, vers la droite d'irréversibilité totale. Dans le cas que nous traiterons, nous ferons intervenir souvent l'hypothèse que la courbe de surtension se confond presque entièrement avec cette droite, hypothèse qui se révélera exacte. Ces conclusions s'accordent avec les constatations de WÜRMSER (W⁵), BILMAN et BLOM (B¹), EMSCHWILLER (E²) sur les systèmes d'oxydoréduction peu réversibles. La lenteur et le manque de stabilité s'expliquent par la petite valeur du courant d'échange et l'apparition de fluctuations devenues relativement importantes.

Les résultats précédents supposent l'absence de

réactions chimiques secondaires et de diffusion. D'une façon plus générale, le processus global peut être représenté par l'ensemble des trois réactions suivantes :



où (2) est le stade purement électrochimique. On tiendra compte de la diffusion en adjoignant des équations du type :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D_c \Delta^2 c + v_1,$$

en nombre égal au nombre des corps susceptibles de réagir les uns sur les autres. v_1 est la vitesse de la réaction (1) de gauche à droite

$$v_1 = k_1'(A)(B) - k_1''C.$$

La réaction (2) permet d'écrire la condition aux limites :

$\{D_c \text{grad } c + D_{c'} \text{grad } c'\}_{\text{sur l'électrode}} = 0$; un tel système d'équations ne peut évidemment être résolu que dans les cas simples. Cet ensemble nous montre pourtant à quel point réactions chimiques et diffusion sont inséparables du phénomène de décharge propre. Voyons quelle est leur influence sur la réversibilité du processus d'électrolyse lorsqu'un de ces phénomènes intervient séparément. Si l'on néglige d'abord la diffusion, donc en régime stationnaire, la réaction (1), par exemple, impose au sein de la solution une concentration :

$$c = \frac{k_1'}{k_1''} (A)(B),$$

de même :

$$c' = \frac{k_3''}{k_3'} \frac{(E)}{(D)}.$$

L'équation générale (I) devient donc :

$$i = k_1 \frac{k_1'}{k_1''} (A)(B) - k_2 \frac{k_3''}{k_3'} \frac{(E)}{(D)};$$

en régime stationnaire, (A), (B), (E) et (D) sont constantes, du moins momentanément; tout le phénomène dépend donc de la valeur des constantes chimiques $\frac{k_1''}{k_1'}$ et $\frac{k_3''}{k_3'}$. Ainsi, dans ses études (C⁵) sur la réduction des azoïques, CONNANT trouve que la réaction qui commande la réduction du *p*-hydroxy-azobenzène en forme hydrazo est une réaction chimique secondaire. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce sujet car la notion d'un tel contrôle intervient dans les théories modernes de la réduction organique.

L'influence de la diffusion est évidente : on trouve dans la littérature de nombreux cas de réactions élec-

trochimiques avec diffusion (B^{10} , D^4 , D^6 , D^8 , D^3 , D^{10}) associées ou non à des réactions chimiques qui suivent ou précèdent le stade électrochimique proprement dit (G^1 , D^8 , D^6 , et D^{10}).

2. Définitions thermodynamiques.

Les définitions précédentes manquent de précision quant à la mesure même de l'irréversibilité. Grâce à la théorie moderne de l'affinité de De DONDER (P^7) nous pouvons aisément passer de la définition cinétique à la définition thermodynamique. A partir de cette théorie, POURBAIX (P^5) a pu montrer que la production d'entropie σ , quantité caractéristique de l'irréversibilité d'une réaction électrochimique, est égale au produit $i \eta$, où η est justement la surtension. Ce résultat est obtenu dans le cas d'une réaction d'électrode pure, sans diffusion et sans réactions chimiques. Voyons ce qu'elle devient lorsqu'on néglige de faire ces hypothèses; d'après PRIGOGINE (P^7):

$$\sigma = \frac{1}{T} \left\{ \Psi(t) + \frac{A(0, t)}{\nu F} \right\} i$$

où $\Psi(t)$ est la différence de potentiel qui apparaît à l'instant t à l'interface électrode-solution. $A(0, t)$ est l'affinité de la réaction électrochimique: $C + \nu e^- \rightarrow C'$, sur l'électrode ($x = 0$) et à l'instant t . A l'équilibre, à l'instant $t = 0$

$$\Psi(0) + \frac{A(0, 0)}{\nu F} = 0$$

En appelant $A(x, t)$ l'affinité en un point de la solution, à la distance x de l'électrode et au temps t , on remarque que

$$A(\infty, t) = A(0, 0).$$

En réalité la zone de diffusion reste toujours peu épaisse et il suffira de choisir le point ∞ à une distance de quelques centimètres. Dans ces conditions:

$$\sigma = \frac{1}{T} \left\{ [\Psi(t) - \Psi(0)] + \frac{1}{\nu F} [A(0, t) - A(\infty, t)] \right\} i;$$

le premier terme entre parenthèses du second membre est la surtension totale η_T ; quant au second terme

$$[A(0, t) - A(\infty, t)] \cdot \frac{1}{\nu F}$$

il représente simplement la polarisation de concentration introduite par la diffusion. L'expression se réduit donc à:

$$\sigma = \frac{1}{T} \left\{ \eta_T - \eta_c \right\} i = \frac{1}{T} \eta_a i$$

où η_a est la surtension d'activation, seule caractéristique de la réaction électrochimique, le terme η_c

représentant seulement un déplacement du potentiel d'équilibre qui peut être exprimé à l'aide de la formule de NERNST:

$$\eta_c = \frac{RT}{\nu F} \log_e \left[\frac{C' C_0}{C_0 C} \right].$$

Dans ces conditions, la fonction de dissipation σ exprime essentiellement l'irréversibilité du phénomène électrochimique complexe; elle ne tient compte des réactions chimiques et de la diffusion que dans la mesure où ces facteurs influent sur η_a et i . Ces facteurs eux-mêmes possèdent des fonctions σ_i telles que: $\sigma_i = A_i \nu_i$, pour la réaction chimique secondaire d'affinité A_i et de vitesse ν_i , mais nous ne tiendrons pas compte de ces termes qui ne caractérisent nullement le phénomène électrochimique en lui-même. Une pareille distinction se retrouve chez GLASSSTONE, LAIDLER et EYRING (G^6) qui considèrent toujours deux doubles couches au voisinage de l'électrode: double couche de solution schématisant la polarisation de concentration et double couche d'électrode. C'est la surtension d'activation introduite par cette dernière qui intervient dans la formule des constantes de vitesse et commande ainsi toute la cinétique du processus.

3. Définitions statistiques.

Toutes les notions que nous avons précédemment définies supportent aisément l'analyse statistique. Ainsi pour FOWLER (F^4) qui s'inspire de GURNEY, l'irréversibilité électrochimique apparaît lorsque la transition électronique correspondant au phénomène de décharge se produit entre niveaux énergétiques stables à des hauteurs différentes. Or, la surtension de transfert est une mesure de ce « saut » et intervient donc directement dans la probabilité de transition p_{ij} que THOMSEN (T^1) définit pour un système quelconque de particules. L'irréversibilité fondamentale d'une décharge électronique peut donc se formuler par l'équation:

$$p_{ij}(\eta) \neq p_{ji}(\eta), \quad \eta \neq 0,$$

ce qui nous montre une fois de plus que la surtension commande toute l'évolution irréversible d'un tel processus.

C. — Généralités sur la cinétique de réduction et d'oxydation.

Pour interpréter les résultats expérimentaux on est amené à faire quelques hypothèses sur la cinétique du processus électrolytique. Leur choix n'est *a priori* conditionné que par la vraisemblance et la

probabilité. Mais dans le cadre des processus de réduction ou d'oxydation électrochimiques, quelques notions simples se sont finalement imposées. D'abord, pour ne traiter que le problème de la réduction, il est bien évident qu'un tel processus ne peut avoir lieu que de deux façons : ou le dépolarisant est réduit directement à l'électrode, ou bien il est réduit par voie chimique sous l'action de substances formées à la cathode à partir d'autres éléments de la solution : hydrogène adsorbé, en particulier; nous appellerons ce dernier processus réduction indirecte : la substance à réduire n'y apparaît qu'à l'arrière plan et ne manifeste son action sur la décharge électrochimique que par l'intermédiaire de réactions chimiques, tels les corps A et B dans le schéma réactionnel examiné plus haut. Suivant les auteurs et les substances étudiées, l'une ou l'autre hypothèse a été soutenue avec plus ou moins de succès. Les auteurs peuvent approximativement se grouper en deux écoles suivant la cinétique qu'ils attribuent aux réductions à grande surtension.

1. Premier groupe d'hypothèses.

Les auteurs introduisent l'hypothèse que l'apparition de fortes surtensions sur des électrodes à grand potentiel de décharge d'hydrogène est l'indice d'une réaction indirecte avec réaction chimique entre l'hydrogène déchargé à l'électrode et le dépolarisant mis en solution. C'est l'avis émis, entre autres, par GLASSTONE (G⁴), R. AUDUBERT (A⁵, A⁷, A⁸) et, plus récemment, G. KORTUM et BOCKRIS (K⁵) qui ramènent tout le phénomène à l'évolution d'une électrode à hydrogène sous tension, idée plus ancienne suggérée par HABER et RUSS en 1904. Les expériences de HICKLING (H⁴, H⁵ et H⁶) montrent d'ailleurs que l'évolution irréversible de l'hydrogène à une électrode présente une phase initiale pendant laquelle une accumulation de substances réactives (H adsorbé) peut très bien se produire. Cet hydrogène adsorbé se combinerait ensuite au dépolarisant dont l'apport serait seulement contrôlé par diffusion.

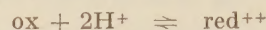
Le développement théorique effectué par R. AUDUBERT (A⁸) pour une réaction du type : $ox + 2H \rightarrow red$, irréversible et évoluant à une vitesse : $v = k_3(ox) \cdot (H)^2$ permet de retrouver, pour des surtensions moyennes, une formule analogue à celle de HABER :

$$i = \frac{k_1^0 k_3}{k_2^0} (H^+)^2 \cdot (ox) \exp. \left\{ \frac{(\alpha + \beta)FV}{RT} \right\}$$

où α et β sont les coefficients de transfert de l'hydrogène, k_1^0 et k_2^0 gardant les mêmes définitions que dans la formule (1).

Dans le cas des systèmes à surtension d'hydrogène faible, l'hypothèse d'une réduction indirecte perd

beaucoup de son intérêt. Après ROSENTHAL, LORCH et HAMMETT (R³), R. AUDUBERT (A⁴, A⁷, A⁸), puis E. LEWARTOWICZ (L³, L⁴, L⁵, L⁶) ont montré indubitablement qu'une réduction de ce type se fait par voie directe et ont rendu compte de l'influence du pH en introduisant l'équilibre ionique :



(réduction de la quinone).

En négligeant le courant inverse, l'intensité i prend la forme :

$$i = k(ox)(H^+)^2 \exp \left(\frac{2\alpha F\eta}{RT} \right),$$

qui ne diffère en rien de la forme obtenue pour une réduction indirecte. Ainsi la confrontation des formules avec l'expérience ne peut en général pas nous renseigner sur la cinétique de la réduction. Si l'on opte généralement pour une réduction directe dans ce groupe des systèmes à surtension faible, c'est pour des motifs de vraisemblance qui dépassent un peu le cadre de l'électrochimie.

2. Second groupe d'hypothèses.

Ces théories ont été développées principalement par des organiciens depuis que WILLSTÄTTER a condamné la théorie de la réduction par l'hydrogène naissant et supposé l'existence de complexes intermédiaires : métal réducteur — corps organique, notamment dans les réductions chimiques par le sodium [voir un bon exposé dans (C³)]. MICHELIS, envisageant les choses d'une façon plus moderne, admet une réduction électronique directe suivie de la fixation de deux protons, alors que INGOLD et BURTON supposent la fixation préalable d'un proton, la réduction par deux électrons, puis la fixation d'un nouveau proton. Reprenant cette dernière théorie, WILLSON pense qu'il y a une réduction directe dans le cas des réductions sur métaux à forte surtension d'hydrogène et hydrogénation catalytique sur les électrodes à faible surtension (Pt, Ni). Une étude récente de BREWSTER (B⁷) reprend cette question, réconciliant la théorie de WILLSTÄTTER et celle de INGOLD. Dans tous les cas, il postule la formation sur l'électrode de complexes intermédiaires avec le métal, stabilisés par résonance. Pour les réductions sur électrode à basse surtension d'hydrogène (carbures non saturés), il admet la présence d'un complexe hydrogène-métal et l'on a affaire à une hydrogénation catalytique, alors que pour les réductions sur métaux à forte surtension (cétones) apparaît un complexe : corps organique-métal, à l'intérieur duquel s'effectue le transfert d'électrons. Dans ce dernier cas

l'hydrogène n'a qu'un rôle accessoire car c'est à l'état de proton H^+ qu'il se trouve fixé sur la molécule organique. Une telle conception peut être mise en parallèle avec les travaux de P. DELAHAY et P. RUËTSCH (D¹¹) sur la relation entre la surtension d'hydrogène et la chaleur d'adsorption de l'hydrogène sur divers métaux, et aussi avec les travaux du Russe SHLYGIN (S⁴) sur l'hydrogénation catalytique ou électrochimique sur platine de certains composés organiques non saturés. Ces études permettent de supposer qu'une hydrogénation sur les métaux à faible surtension d'hydrogène est parfaitement vraisemblable. Elles ne peuvent cependant nous renseigner sur les processus à forte surtension.

Des théories analogues à celle de WILLSON apparaissent dans l'école russe avec ANTROPOV (A¹, A² et A³). Les réductions à faible surtension (sur Pt ou Ni : composés non polaires) sont encore supposées se produire par l'intermédiaire de l'hydrogène adsorbé. La concentration superficielle en dépolarisant (ox) n'est plus contrôlée uniquement par diffusion, comme chez GLASSSTONE, mais encore par adsorption (B¹¹), d'où

$$ox = ox_0 \exp \left(-\frac{\gamma FE}{RT} \right).$$

E étant le potentiel de double couche et ox_0 la concentration au sein de la solution. On arrive ainsi pour la pente de la droite de surtension ($\eta - \log i$) à la valeur $\frac{RT}{(2n - \gamma)F}$, $2n$ étant le nombre d'atomes d'hydrogène fixés pendant la réaction : $Ox + 2nH \rightarrow red$, ce qui permet de généraliser l'ancienne formule de HABER par l'introduction du facteur γ ajustable à volonté.

Dans le cas des réductions à forte surtension (sur Hg et Zn) correspondant, d'après ANTROPOV, aux groupes organiques polaires tels que les cétones, la réduction est due à l'action des protons H^+ activés dans la double couche. Autrement dit, tout se passe suivant la réaction $2H^+ + ox + 2e^- \rightarrow red$, apparemment bien compliquée. La formule finale, déduite de la théorie de la surtension, diffère de la précédente, obtenue par le raisonnement de HABER, par un terme

$$\frac{RT}{zF} \log_e (H^+),$$

où α est le coefficient de transfert dans le sens direct. Il semble donc qu'un tel couple d'hypothèses, à vrai dire assez inhabituelles, permette de conclure sur le mécanisme réel de la réduction. Les expériences d'ANTROPOV lui-même et de WAGRAMYAN (A², A³) nous montrent qu'il n'en est rien. ANTROPOV a essayé de rendre compte de ces divergences en compliquant certaines hypothèses sur l'adsorption des atomes d'hydrogène. Mais ce sont là des moyens très artifi-

ciels qui nous éloignent beaucoup du type simple et général que la logique nous conseille d'adopter en premier lieu.

Cette revue succincte nous permet d'affirmer qu'aucun système théorique actuel ne peut nous renseigner sur le mécanisme intime de la réduction et de l'oxydation électrolytiques. Ainsi devons-nous chercher une autre méthode que celle des courbes de surtension fondée sur la considération d'un système indépendant du temps. C'est là le point de départ de notre étude proprement dite.

II. LA MÉTHODE A COURANT CONSTANT

A. — Historique.

A l'origine, cette méthode, qui recherche une évolution progressive en fonction du temps d'un système électrochimique, ne se présente pourtant pas comme la généralisation d'une théorie quelconque de l'électrolyse, et cela pour la bonne raison que la seule théorie existant à cette époque est celle de NERNST. Les promoteurs, le mathématicien WEBER (1879) (W²) et SAND (1901) (S¹), n'y voient qu'un problème de diffusion d'ions très comparable aux problèmes de transmission de la chaleur. La théorie de WEBER montre seulement que la concentration à l'électrode doit décroître proportionnellement à $\sqrt{t}$. Quant à SAND, sa théorie suppose seulement la loi de NERNST et encore ne tient-il aucun compte du potentiel de l'électrode, son expérience se bornant à la mesure du temps de transition (temps au bout duquel la concentration en cations devient nulle sur l'électrode) qui lui est indiqué par l'apparition de bulles d'hydrogène sur la cathode et par une variation rapide du courant qui s'était maintenu constant jusque là. Avec KARAOGLANOFF (1906) (K¹) qui reprend les expériences de SAND sur le système : (Fe⁺⁺ — Fe⁺⁺⁺) auquel il applique la formule de NERNST, s'introduit la notion de polarisation de concentration variable en fonction du temps. En 1910, ROSEBRUGH et MILLER généralisent les formules de SAND en introduisant la notion de couche limite de NERNST. Dans ces conditions, le système tend, pour t grand, vers un état stable reproduisant le schéma limite de NERNST, alors que pour les petites valeurs de t il correspond assez bien au schéma de SAND. Cette théorie ne met pas en évidence un temps de transition et l'utilisation des formules s'avère très compliquée. Il faut attendre ensuite jusqu'à BUTLER, en 1933 (B², B¹⁰) pour que soit reprise l'étude expérimentale de ces phénomènes. BUTLER n'envisage alors que des systèmes réversibles et trouve entre le temps de transition et l'intensité, maintenue cons-

tante, la relation: $(i - i_0)t = \text{Cste}$, plutôt que la relation de SAND: $i\sqrt{t} = \text{Cste}$. Avec BOWDEN et AGAR (1938) (B⁶), puis plus récemment, GERISCHER et VETTER (1951) (G¹), la polarisation de concentration est seule considérée. Chez ces derniers auteurs le problème se trouve compliqué par la présence d'une réaction chimique, parallèlement au processus de diffusion. En 1951, DELAHAY traite le problème général des systèmes irréversibles avec diffusion (D⁴, D⁵). En 1953, apparaît avec GIERST (G², G³) et DELAHAY (D¹², D¹⁵) la théorie complète de la voltamétrie à courant constant. De 1953 à 1955, DELAHAY envisage successivement: le processus électrochimique irréversible simple (D⁶, D⁹), précédé d'une réaction chimique (D⁶), suivi d'une réaction chimique qui le contrôle (D⁸), les réactions électrochimiques consécutives (D⁷), les processus réversibles rapides (D¹³). Nous avons connu les études de DELAHAY à leur début (1954) (F¹, F², F³), et nous avons pensé que cette méthode à courant constant pourrait nous donner un moyen de distinguer les différents types de réduction, indiscernables par les méthodes classiques, tout en nous permettant de mesurer les caractéristiques électrochimiques des systèmes étudiés.

B. — Schéma de la méthode.

Le travail théorique consiste essentiellement dans la recherche des formules qui correspondent aux deux schémas de réduction directe ou indirecte et à vérifier par des expériences à quel groupe appartiennent les réactions choisies. Cette méthode utilise comme point de départ la formule classique de R. AUDUBERT dont nous avons montré la grande généralité sous la forme :

$$i = k_1 \text{ox}^*(0, t) - k_2 \text{red}^*(0, t)$$

où $\text{ox}^*(0, t)$ est la concentration superficielle en oxydant et $\text{red}^*(0, t)$ la concentration superficielle en réducteur au temps t , k_1 et k_2 étant les constantes de vitesse de la réaction électrochimique :

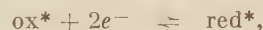
$$k_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{\alpha v F V}{RT}\right), \quad k_2 = k_2^0 \exp\left(-\frac{\beta v F V}{RT}\right).$$

A cette équation s'adjoignent une ou plusieurs équations de FICK pour tenir compte de la diffusion des constituants dont l'apport commande réellement la vitesse de l'électrolyse. Toutes les expériences étant faites en cuve cylindrique avec deux électrodes parallèles, tout le système présente une symétrie plane et seul le terme en $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ subsiste dans l'équation de FICK.

C. — La réduction directe d'une substance ox en une substance red.

1. Hypothèses et établissement des formules.

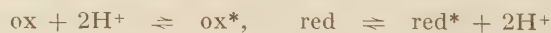
Nous rappellerons que, dans ce cas, la réduction d'une substance ox^* s'effectue suivant le schéma



en supposant une réduction par deux électrons, ce qui est fréquemment le cas pour les substances organiques. Nous écrivons ox^* et red^* pour indiquer qu'il ne s'agit pas forcément des corps ox et red réellement introduits en solution, et qu'il peut exister des équilibres ioniques entre H^+ , ox^* , ox , ou entre red^* , red , et H^+ . Nous supposons seulement que ces équilibres se réalisent très rapidement (au moins par rapport à la vitesse de la réduction électrochimique), ce qui est certainement le cas pour les équilibres ioniques. Nos expériences, à l'inverse de celles de DELAHAY, se déroulent d'ailleurs à intensité, donc à vitesse d'électrolyse très faible, ce qui nous permet de négliger cet effet de contrôle dû à l'ionisation des substances ox et red . DELAHAY, dans l'étude de la dissociation des acides et bases faibles a pu étudier un effet comparable dû à la dissociation lente du tampon (D¹⁰). Nous n'en tiendrons pas compte et nous admettrons que, en tout point et à chaque instant, la solution se trouve parfaitement tamponnée et est capable de compenser instantanément toute variation de PH. Dans ces conditions, la formule de la surtension devient

$$i = k_1 k'_1 (\text{H}^+)^2 \cdot (\text{ox}) (0, t) - k_2 k'_2 (\text{H}^+)^{-2} \cdot (\text{red}) (0, t),$$

où (H^+) est la concentration en ions H^+ , constante dans toute la solution, et k'_1 , k'_2 , les constantes d'équilibre des réactions de dissociation qui s'effectuent entre ox et ox^* ou entre red et red^* :



[voir réduction de la quinone (A⁷)]. En posant

$$K_1^0 = k_1^0 k'_1 (\text{H}^+)^2 \quad \text{et} \quad K_2^0 = k_2^0 k'_2 (\text{H}^+)^{-2}$$

comme nouvelles constantes de vitesse indépendantes du temps la formule s'écrit :

$$i = K_1^0 \text{ox} (0, t) \exp\left(\frac{\alpha v F V}{RT}\right) - K_2^0 \text{red} (0, t) \exp\left(-\frac{\beta v F V}{RT}\right)$$

Elle se trouve ainsi rapportée aux substances ox et red introduites réellement en solution. Une formule analogue pour l'oxydation s'obtiendrait naturellement en permutant les symboles ox et red . Pour rendre

compte du phénomène de diffusion, il nous faut introduire les deux équations de FICK :

$$\frac{\partial \text{ox}}{\partial t} = -D_{\text{ox}} \frac{\partial^2 \text{ox}}{\partial x^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \text{red}}{\partial t} = -D_{\text{red}} \frac{\partial^2 \text{red}}{\partial x^2}$$

Les conditions initiales sont données par :

$$\text{ox}(x, 0) = \text{ox}_0 \quad \text{et} \quad \text{red}(x, 0) = 0$$

car au début de l'expérience, seule la forme ox est introduite en solution. Quant aux conditions aux limites, elles s'écrivent :

$$D_{\text{ox}} \left(\frac{\partial \text{ox}}{\partial x} \right) (0, t) = \frac{i}{\nu F} = -D_{\text{red}} \left(\frac{\partial \text{red}}{\partial x} \right) (0, t)$$

et symbolisent simplement la conservation de l'électricité.

Sautons tout l'intermédiaire de calculs que l'on trouvera exposés chez SAND (S¹) (méthode des développements de FOURIER) ou chez DEHALAY (D⁵, D⁶) (méthode de la transformation de Laplace). Finalement, on arrive aux formules donnant les concentrations instantanées à l'électrode :

$$\text{ox}(0, t) = \text{ox}_0 \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right)$$

$$\text{et red}(0, t) = \text{ox}_0 \sqrt{\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}}} \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau}}, \quad \text{où} \quad \sqrt{\tau} = \frac{\nu F \text{ox}_0 \sqrt{D_{\text{ox}}}}{1,1285 i}$$

Ces expressions introduites dans l'équation de la surtension nous amènent à la formule générale :

$$i = K_1 \text{ox}_0 \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) - K_2 \text{ox}_0 \sqrt{\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}}} \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau}} \quad (\text{II})$$

qui ne se prête d'ailleurs pas aux calculs. On a donc considéré les deux cas extrêmes suivants :

a) Le système est parfaitement réversible : d'après les définitions que nous avons données précédemment, la densité de courant i est négligeable par rapport aux deux courants partiels direct et inverse. L'équation II devient donc :

$$V = \text{Cste} - \frac{RT}{\nu F} \log_e \left(\frac{\text{ox}(0, t)}{\text{red}(0, t)} \right)$$

qui n'est autre que l'équation de NERNST pour une polarisation de concentration variable en fonction du temps. On voit d'après cette expression que pour $t = \tau$, $V \rightarrow \infty$. En réalité le potentiel s'élève jusqu'à atteindre le potentiel de décharge de l'hydrogène correspondant au pH de la solution et, dès lors, il se stabilise à nouveau. On peut donner à V une expression plus simple que la précédente en ne considérant que la variation du potentiel par rapport à une

référence arbitraire :

$$V = A - \frac{2,3RT}{\nu F} \left\{ \log_{10} \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) - \frac{1}{2} \log_{10} t \right\} \\ = A + \frac{\Delta_1 V}{\nu}$$

Si nous portons donc le potentiel expérimental V en fonction de $\Delta_1 V$ calculé pour des valeurs données de i , ν , D_{ox} , nous devons obtenir une droite dont la pente égale le nombre d'équivalents ν . Cette formule que nous avons vérifiée en reprenant l'expérience de KARAOGLANOFF sur Fe^{3+} offre pour nous peu d'intérêt. Par contre, différents auteurs ont étudié l'influence de cette polarisation de concentration dans les dépôts de cuivre (T²) ou les systèmes d'oxydoréduction minéraux : ferro et ferricyanure, molybdocyanure (K⁴).

b) Le courant inverse est négligeable : $K_2 \cong 0$. Cela correspond au cas d'un système très irréversible faisant apparaître des surtensions d'activation suffisamment importantes pour annuler le courant inverse. Dans ces conditions l'équation (II) se réduit à (III) :

$$i = K_1^0 \exp \left(\frac{\alpha \nu F V}{RT} \right) \text{ox}_0 \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \quad (\text{III})$$

ou, sous une autre forme :

$$V = - \frac{2,3 F V}{\alpha \nu F} \left\{ \log_{10} \frac{\text{ox}_0 \cdot K_1^0}{i} + \log_{10} \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \right\} \\ = A' + \frac{\Delta_2 V}{\alpha \nu}$$

Comme précédemment, à propos des systèmes réversibles, il nous suffit de porter le potentiel enregistré pendant l'expérience en fonction du paramètre $\Delta_2 V$ calculé pour obtenir une droite de pente $\alpha \nu$, c'est-à-dire le coefficient de transfert pour la réduction. L'autre grandeur intéressante, la constante de vitesse apparente K_1^0 s'obtient facilement par extrapolation de la droite ($V - \Delta_2 V$) au temps $t = 0$, c'est-à-dire pour $\Delta_2 V = 0$. Le potentiel V_0 trouvé de cette manière est introduit dans la formule III

$$V_0 = - \frac{2,3 RT}{\alpha \nu F} \left\{ \log_{10} \frac{\text{ox}_0 K_1^0}{i} \right\},$$

d'où :

$$\log_{10} K_1^0 = - \frac{\alpha \nu F V_0}{2,3 RT} - \log_{10} \frac{\text{ox}_0}{i}$$

Cette valeur de K_1^0 , est naturellement relative au potentiel de référence choisi (l'hydrogène en général). La variation de K_1^0 en fonction de la température peut théoriquement, d'après les formules de EYRING (G⁶), nous permettre de calculer l'énergie d'activation apparente de la réduction. Nous verrons

plus loin quelles difficultés expérimentales cette mesure soulève.

2. Utilisation des formules et mode de calcul.

Nous pouvons simplement faire une expérience à intensité constante, noter le temps de transition τ et tracer la droite $(\Delta V - \Delta_2 V)$ comme nous l'avons indiqué. L'application des formules, du moins pour le calcul de α , ne demande en effet que la connaissance de τ , ce qui nous dispense de connaître avec précision le titre ox_0 de la solution. En général, une telle méthode manque de précision car les temps de transition, pour des expériences qui durent environ dix minutes, ne sont pas déterminés à plus de trente secondes près et l'on obtient rarement, dans ces conditions, une droite tout à fait parfaite. Dans le cas où la répétition des expériences sur une même électrode est possible, nous avons préféré utiliser une méthode d'approximations successives (F^3). Voyons rapidement en quoi consiste cette méthode et considérons la formule III sous sa forme explicite :

$$V = K - \frac{2,3}{\alpha F} \frac{RT}{\log_{10}} \left\{ 1 - \frac{1,1285 i \sqrt{t}}{ox_0 \cdot F \sqrt{D_{ox}}} \right\},$$

ox_0 et D_{ox} figurant sous la parenthèse sont les valeurs réelles de la concentration et du coefficient de diffusion de la substance ox . Le potentiel V du système évolue avec le temps conformément à la formule ainsi précisée, le temps de transition τ observé correspondant à la relation

$$\left(\frac{ox_0 \cdot \sqrt{D_{ox}}}{i} \right)_{\text{réel}} = \frac{1,1285 \tau^{\frac{1}{2}}}{F}$$

Nous avons d'autre part tracé un certain nombre de courbes standard définies par les équations :

$$\Delta_2 V = \frac{2,3}{F} \frac{RT}{\log_{10}} \left\{ 1 - \left(\frac{1,1285 i}{ox_0 F \sqrt{D_{ox}}} \right)_{\text{st}} \sqrt{t} \right\}$$

avec

$$\left(\frac{ox_0 \cdot \sqrt{D_{ox}}}{i} \right)_{\text{st}} = \frac{6,72 \cdot 10^{-9}}{i},$$

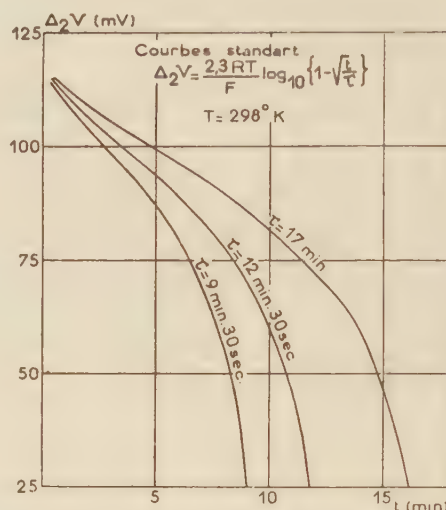
valeur numérique qui correspond à :

$$D_{ox} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$

(coefficient de l'azobenzène et approximativement, d'un très grand nombre de substances organiques) et $ox_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ N.l}^{-1}$, concentration utilisée pour les azobenzènes. Les intensités i_{st} utilisées dans le calcul sont choisies de manière à obtenir des temps de transition standard de 9 mn 30 s, 12 mn 30 s, 18 mn et

24 mn correspondant respectivement à $i = 24, 21, 18, 15 \mu\text{A/cm}^2$. Remarquons que, dans les formules ci-dessus, c'est le rapport $\frac{ox_0}{i}$ qui intervient; il est

bien évident dès lors que nous ne sommes pas astreints uniquement à ces 4 valeurs et que nous pouvons utiliser des intensités doubles ou triples à condition de multiplier la concentration ox_0 par les mêmes facteurs (et vice versa). (Voir courbes stan-



dard). Dans la majorité des cas, nous ne possédons que des valeurs approchées du produit $(ox_0 \sqrt{D_{ox}})_{\text{réel}}$ en général différentes de la valeur $(ox_0 \sqrt{D_{ox}})_{\text{st}}$ utilisée pour la construction des courbes. Nous opérons donc de la façon suivante. Soit i_1 une intensité réelle arbitraire qui, en particulier, peut être égale à une certaine intensité i_{st}^* . A cette valeur i_1 correspond un temps de transition τ_1 qui diffère en général de τ_{st}^* . Soit encore : $i_2 = \frac{i_1}{Z_1}$ où :

$$Z_1 = \left(\frac{ox \cdot \sqrt{D_{ox}}}{i^*} \right)_{\text{st}} \cdot \left(\frac{ox \cdot \sqrt{D_{ox}}}{i_1} \right)_{\text{réel}}^{-1} = \frac{6,72 \cdot 10^{-9} F}{1,1285 \sqrt{\tau_1 \cdot i_{st}^*}} = \frac{575}{i_{st}^* \cdot \sqrt{\tau_1}}$$

(les intensités étant alors exprimées en microampères par cm^2). Cela entraîne

$$\left(\frac{ox \cdot \sqrt{D_{ox}}}{i^*} \right)_{\text{st}} = \left(\frac{ox \cdot \sqrt{D_{ox}}}{i_2} \right)_{\text{réel}}$$

Il en résulte donc qu'une nouvelle expérience effectuée avec le courant réel i_2 peut être interprétée à l'aide de la courbe standard correspondant à i_{st}^* . L'évaluation de τ_1 étant assez peu précise, il peut

arriver que :

$$Z_2 = \frac{575}{i^* \tau_2} \neq 1.$$

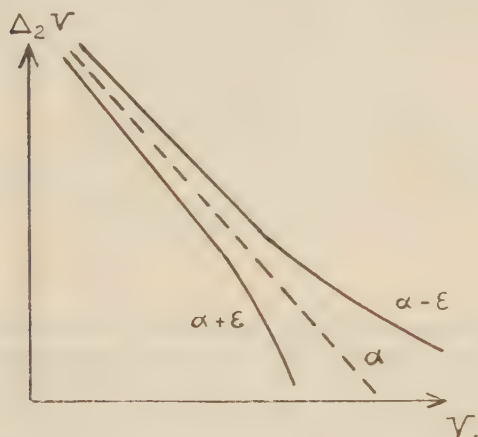
On recommence donc une autre expérience avec :

$$i_3 = \frac{i_2}{Z_2} = \frac{i_1}{Z_1 Z_2},$$

et ainsi de suite. La formule générale pour la $(n + 1)^e$ expérience s'écrit :

$$i_{n+1} = \frac{i_1}{\pi_1^n Z_1}$$

Comme on le voit, cette méthode n'est convergente que dans les limites d'erreur sur τ . En axes $(V - \Delta_2 V)$ les courbes dont la pente donne νx se présentent en général infléchies dans leur dernière portion comme il apparaît sur la figure ci-dessous. La droite idéale se



trouve comprise entre les parties rectilignes des courbes expérimentales correspondant à : $Z_n = 1 \pm \epsilon$. A condition de faire un certain nombre d'expériences, on peut donc obtenir la vraie valeur de νx dans un intervalle d'erreur assez étroit : 0,05, en valeur absolue. Ainsi pour l'hydroquinone et l'azobenzène, des séries de 10 à 12 expériences nous ont donné la valeur du coefficient νx (où $\nu \beta$ pour l'hydroquinone) avec une précision de quelques pour cent.

D. — La réduction indirecte d'une substance ox en une substance red.

1. Hypothèses et formules.

Nous reprenons l'hypothèse d'une réduction indirecte telle qu'on peut la trouver chez GLASSTONE et

HICKLING (G⁴) ou dans le travail de R. AUDUBERT et QUINTIN (A⁵) qui expose une théorie mathématique de la réduction indirecte en régime stationnaire. L'introduction du processus de diffusion donne des formules plus compliquées qui ne pourront être utilisées directement et nécessiteront une technique de calcul spéciale.

Comme nous l'avons vu précédemment, la réduction indirecte d'une substance organique consiste essentiellement en une réduction chimique par l'hydrogène adsorbé; le phénomène électrochimique lui-même réside dans la décharge des ions H^+ . Les atomes d'hydrogène ainsi formés restent adsorbés à la surface de l'électrode, le dégagement massif sous forme de bulles n'ayant lieu qu'à un potentiel beaucoup plus élevé qui n'est atteint que lorsque la dépolarisation (au sens de HABER : suppression d'un effet de concentration) devient insuffisante, c'est-à-dire au-dessus du courant limite, en régime stationnaire, et en fin d'expérience, après le temps de transition, en régime évolutif.

Nous admettons encore que la réduction



(A⁵) est irréversible et que cette réaction est strictement hétérogène, de manière à ne faire intervenir que les concentrations au voisinage immédiat de l'électrode. Dans ces conditions, la production d'atomes H par cm^2 d'électrode plane est :

$$\frac{dN_H}{dt} = \frac{i}{F} - k_1 ox(o, t) \cdot (H)^2(o, t) - K = 0; \quad (IV)$$

$$ox(o, t) \quad \text{et} \quad red(o, t)$$

sont les concentrations sur l'électrode ($x = 0$) au temps t . k_1 est la constante de vitesse de la réaction chimique d'hydrogénation. K peut être considéré comme une vitesse de désorption que l'on supposera faible. Le rendement de la réduction est en effet de 100 % puisque l'on n'aperçoit aucun dégagement d'hydrogène sur l'électrode (A⁸).

La formule générale de la surtension :

$$i = k_1^0 \exp\left(\frac{\alpha F V}{RT}\right) \cdot H^+ - k_2^0 \exp\left(-\frac{\beta F V}{RT}\right) \cdot H(o, t), \quad (V)$$

est évidemment applicable à la décharge des ions H^+ . Nous supposons que la solution est parfaitement tamponnée, donc que (H^+) est constante dans toute la solution et à chaque instant. Dans ces conditions l'équation de FICK :

$$\frac{\partial ox}{\partial t} = -D_x \frac{\partial^2 ox}{\partial x^2},$$

se résout facilement à l'aide de la transformation de

LAPLACE, avec comme conditions aux limites :

$$\begin{aligned} \nu D_{ox} \left(\frac{\partial ox}{\partial x} \right) (0, t) &= -\nu D_{red} \left(\frac{\partial red}{\partial x} \right) (0, t) \\ &= k_1 ox(0, t) \cdot H^2(0, t) = \frac{i}{F} - K \end{aligned}$$

et comme conditions initiales: $ox(x, 0) = ox_0$, $red(x, 0) = 0$
Remarquons que nous n'avons le droit de négliger les termes chimiques dans l'équation de FICK qu'en faisant l'hypothèse d'une réaction strictement hétérogène. Mais une telle hypothèse semble parfaitement justifiée par le fait qu'il s'agit là d'une hydrogénation catalytique et non d'une réduction par l'hydrogène naissant libre. Soit $\mathcal{L}(ox)$ la transformée de ox par rapport à t :

$$\mathcal{L}(ox) = \int_0^\infty e^{-pt} ox(x, t) dt.$$

L'équation de FICK transformée s'écrit :

$$D \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\mathcal{L}(ox)) = \mathcal{L} \left(\frac{\partial ox}{\partial t} \right) = p \mathcal{L}(ox) - ox(x, 0)$$

et se résout par rapport à x comme une équation différentielle ordinaire. En utilisant les conditions aux limites transformées :

$$-D_{ox} \frac{\partial \mathcal{L}(ox)}{\partial x} (0, p) = \frac{1}{\nu p} \left(\frac{i}{F} - K \right),$$

on arrive facilement à l'expression :

$$\begin{aligned} -\mathcal{L}(ox(x, t)) &= \frac{ox_0}{p} - \\ &\exp \left(-\sqrt{\frac{p}{D_{ox}}} x \right) \cdot \left(\frac{i}{F} - K \right) \cdot \frac{1}{\nu \sqrt{D_{ox}} \cdot p^{\frac{3}{2}}} \end{aligned}$$

Il nous suffit maintenant de revenir à $ox(0, t)$ par une transformation inverse (L^{-1}) :

$$\begin{aligned} -\exp \left(-\sqrt{\frac{p}{D_{ox}}} x \right) \cdot p^{-\frac{3}{2}} &\subset 2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \cdot \exp \left(-\frac{x^2}{4D_{ox}t} \right) \\ &- \frac{2x}{\sqrt{\pi D_{ox}}} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ox}t}} \right) \right\} \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} ox(x, t) &= ox_0 - \left(\frac{i}{F} - K \right) \cdot \frac{1}{\nu \sqrt{D_{ox}}} \\ &\left\{ 2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \exp \left(\frac{x^2}{2D_{ox}t} \right) - \frac{2x}{\sqrt{\pi D_{ox}}} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ox}t}} \right) \right\} \end{aligned}$$

pour

$$x = 0 : ox(0, t) = ox_0 - \left(\frac{i}{F} - K \right) \cdot \frac{1,1285 \sqrt{t}}{\nu \sqrt{D_{ox}}}$$

Reportons ce résultat dans IV, puis V :

$$\begin{aligned} -i &= k_1^0 \exp \left(\frac{\alpha FV}{RT} \right) H^+ \\ &- k_2^0 \exp \left(-\frac{\beta FV}{RT} \right) \cdot \left(\frac{i}{F} - K \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (k_1 ox_0)^{-\frac{1}{2}} \\ &\cdot \left(1 - \frac{1,1285}{\nu ox_0} \left[\frac{i}{F} - K \right] \sqrt{\frac{t}{D_{ox}}} \right)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

L'équation précédente peut encore se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} (k_1 ox)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{i}{F} - K \right)^{\frac{1}{2}} &\cdot \left\{ 1 - \frac{1,1285}{\nu ox_0} \left(\frac{i}{F} - K \right) \sqrt{\frac{t}{D_{ox}}} \right\}^{-\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{k_1^0} \left\{ k_2^0 (H^+) \exp \left(\frac{(\alpha + \beta) FV}{RT} \right) - i \exp \left(\frac{\beta FV}{RT} \right) \right\} \end{aligned}$$

où α et β sont les coefficients de transfert d'énergie pour les ions H^+ . En admettant que : $K \ll \frac{i}{F}$ et en posant :

$$Y = \left\{ 1 - \frac{1,1285 i \sqrt{t}}{\nu F ox_0 \sqrt{D_{ox}}} \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

on arrive à une expression finale de la forme :

$$Y = a \exp(bV) + c \exp(dV), \quad \text{où} \quad \begin{cases} b = \frac{(\alpha + \beta) F}{RT} \\ d = \frac{\beta F}{RT} \end{cases}$$

Un tel résultat présente une certaine complexité et, pour l'utiliser, il nous a fallu rechercher d'abord une méthode qui permette le calcul des coefficients b et d à partir de la courbe expérimentale ($Y - V$). V est le potentiel mesuré au temps t ; quant à Y , il peut être calculé pour le même temps par la formule précédente.

2. Application des formules et mode de calcul.

Le calcul des coefficient b et d , donc de α et β , et, en même temps, sur le plan théorique, la justification des hypothèses de réduction indirecte, peuvent être effectués de la façon suivante. Envisageons une série de valeurs du potentiel $V_1, V_2, \dots, V_n$ constituant une progression arithmétique de raison δV et soient $Y_1, Y_2, \dots, Y_n$ les valeurs de Y déterminées à l'aide de la formule pour les temps $t_1, t_2, \dots, t_n$ correspondant aux potentiels $V_1, V_2, \dots, V_n$ par la courbe expérimentale ($V-t$); on doit avoir la relation suivante [voir (R⁵)] :

$$\begin{aligned} -\frac{Y_{n+2}}{Y_n} &= \exp(b \delta V) + \exp(d \delta V) \cdot \frac{Y_{n+1}}{Y_n} \\ &- \exp([b + d] \delta V). \end{aligned}$$

Ainsi la pente de la droite

$$\left(\frac{Y_{n+2}}{Y_n} - \frac{Y_{n+1}}{Y_n} \right)$$

et la valeur du terme constant

$$\exp ([b + d] \delta V)$$

calculé comme ordonnée à l'origine, nous fournissent tous les éléments nécessaires pour calculer b et d , c'est-à-dire α et β .

Si elle est applicable, c'est-à-dire si l'on obtient effectivement des droites, une telle méthode nous permet d'affirmer que l'on a affaire à un processus de réduction indirecte. Le calcul des pentes nous fournit ensuite la valeur des coefficients α et β de l'hydrogène dans le cadre des hypothèses ainsi vérifiées.

Il convient de se demander si les formules obtenues dans l'un et l'autre cas sont suffisamment différentes pour que nous puissions affirmer qu'elles s'excluent mutuellement. On peut facilement montrer qu'il en est bien ainsi en remarquant que la théorie de la réduction indirecte nous conduit à une expression de la forme :

$$Y = a \exp (b V) + c \exp (d V),$$

alors que la théorie de la réduction directe nous donne la relation suivante :

$$Y = A \exp \left(\frac{v \alpha F V}{R T} \right).$$

Dans le premier cas, nous obtenons donc une somme de deux exponentielles (et remarquons que ces deux exponentielles sont du même ordre de grandeur puisque $\alpha \neq \beta$), alors que la seconde formule ne renferme qu'une seule exponentielle. Il est donc évident que ces deux théories mènent à des formules essentiellement différentes, ce qui entraîne qu'elles sont exclusives et qu'il ne peut y avoir de confusion dans leur emploi.

E. — Les conditions fondamentales d'application imposées par la théorie.

Tout le développement théorique repose sur les deux conditions suivantes qui doivent être réalisées expérimentalement :

— l'uniformité du champ électrique sur l'électrode, sans laquelle on ne peut définir que des surtensions d'électrode moyennes qui n'obéissent certainement plus à la formule de R. AUDUBERT, celle-ci ne conservant son sens que localement.

— l'absence d'agitation par convection : l'équation de FICK, sur laquelle est fondé tout le calcul, n'introduit

qu'un effet de diffusion; nous nous attacherons donc principalement, après avoir réalisé un champ plan, à supprimer toute cause de perturbation mécanique du montage et aussi l'apparition d'une convection naturelle qui bouleverserait tous nos résultats.

Reprenons rapidement l'étude de ces deux conditions que nous reconnaissons comme fondamentales si nous voulons obtenir des résultats auxquels la théorie puisse s'appliquer.

1. L'uniformité du champ électrique.

D'un point de vue mathématique très général, tout problème d'électrolyse peut se ramener, en théorie du potentiel, à un problème de FOURIER. Peu de travaux ont d'ailleurs été faits sur ce sujet et les quelques auteurs [KASPER (K²), HOAR et AGAR (H⁹) (H¹⁰), C. WAGNER (W¹)] qui l'ont abordé n'ont pu traiter que des cas assez particuliers. En ce qui concerne la signification des mesures de polarisation dans un champ non uniforme, on se reportera à notre article (F⁶). Nous arrivons dans cette étude à la conclusion suivante : les mesures de polarisation effectuées à l'aide d'une sonde et en appliquant un champ électrique quelconque ne peuvent nous renseigner d'une façon exacte sur la relation intrinsèque existant entre la surtension et la densité de courant. C'est seulement dans le cas d'un champ uniforme que des mesures rigoureuses sont possibles. Encore faut-il tenir compte de la présence même du capillaire ainsi que l'ont dégagé clairement PIONTELLI (P², P³, P⁴) et EISENBERG (E¹). Aussi avons-nous préféré utiliser un simple capillaire pariétal s'ouvrant à une certaine distance de l'électrode. Le champ n'est pas perturbé et le capillaire prend le potentiel de la surface horizontale sur laquelle il s'ouvre. Il y a en réalité une certaine intégration du potentiel sur toute la surface d'ouverture du capillaire, mais un tel effet est absolument négligeable si le capillaire est suffisamment étroit.

2. La stabilité de la diffusion.

Les facteurs qui perturbent la stabilité de la diffusion sont essentiellement l'agitation mécanique due aux chocs ou vibrations appliquées de l'extérieur et la convection qui apparaît en solution lorsque se produisent des différences locales de densité, ce qui ne peut manquer d'arriver dans un système ouvert, comme la cuve d'électrolyse. La théorie des effets convectifs a été développée surtout par LEVICH (L²), WAGNER (W¹) et récemment EISENBERG, TOBIAS et WILKE (W³). Quelques vérifications expérimentales en ont été données par C. S. LIN (L¹), WILKE, EISENBERG et TOBIAS (W⁴) et IBL, BUOB, TRUM

PLER (I¹). Voyons brièvement comment de tels effets perturbateurs ont pu être supprimés en agissant convenablement sur les divers éléments expérimentaux.

La convection forcée. — Sa suppression est simple en principe et ne requiert qu'un bon isolement mécanique de la cellule. Un filtre élastique à un degré de liberté (plaque de caoutchouc sur laquelle repose le montage) convient dans la majorité des cas. LIÉNARD, dans une étude sur l'isolement des vibrations (L⁸) a préconisé un filtre mécanique à deux degrés de liberté qui présente, par rapport au filtre simple, un meilleur amortissement, sinon un meilleur filtrage des vibrations accidentelles. Nous verrons plus loin comment nous avons réalisé pratiquement un tel système.

La convection naturelle. — Dans ces conditions de stabilité mécanique, la convection naturelle apparaît lorsqu'au sein de la solution se produisent des variations locales de densité, dans un sens tel que le sys-

tème devient mécaniquement instable dans le champ de la pesanteur. L'équilibre tend aussitôt à se rétablir conformément aux lois de NAVIER. Il s'ensuit qu'il faut éviter les formes d'électrode provoquant l'apparition de zones lourdes au-dessus de zones moins denses. Cela n'est réalisable qu'en régime de diffusion plane, sur électrode horizontale, car un tel système liquide évolue suivant une seule dimension et toute section plane horizontale continue d'être une surface d'égale concentration. Pour ne pas avoir d'inversion de densité, il suffit donc d'utiliser la face supérieure de l'électrode lorsque les substances produites par l'électrolyse sont plus denses que celles qui leur donnent naissance, et la face intérieure dans le cas contraire. Ainsi l'utilisation d'une cellule cylindrique, axée verticalement et dont les électrodes occupent deux sections horizontales parallèles, se recommande particulièrement car une telle disposition vérifie à la fois la condition de champ uniforme et la condition d'absence de convection, requises pour l'application de la théorie.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE

A. — Description du montage et des appareils.

L'ensemble se présente comme un montage classique de mesure de la surtension, avec pourtant quelques caractères particuliers qui tiennent à la nature des conditions expérimentales imposées par la théorie et énumérées dans le chapitre précédent.

1. Organe assurant la stabilité mécanique. *Support et étuve.*

L'étuve est constituée par une armoire calorifugée, suffisamment grande pour contenir tout le montage. Une coupe verticale de l'ensemble met en évidence sa structure de filtre de vibration à 2 degrés de liberté. De bas en haut, et superposés les uns aux autres, on distingue : une lame de caoutchouc mousse de 2 cm d'épaisseur, le plancher de l'étuve, une nouvelle plaque de caoutchouc mousse de 4 cm d'épaisseur à l'intérieur de l'étuve, et enfin le socle du montage muni de supports verticaux qui servent à fixer les accessoires très rigidement. Le socle est chargé de briques de fonte d'un poids total de 70 kg, destinées à augmenter l'inertie du système vibrant. Dans ces conditions, les deux fréquences propres sont certainement très basses (de l'ordre de l'unité) et le système joue ainsi le rôle d'un filtre passe-bas vis-à-vis des fréquences acoustiques ordinaires. Ajoutons que toutes les liaisons électriques ou liquides du montage avec les circuits de mesure et d'alimentation extérieurs sont effectuées en fil électrique souple et tube de polyvinyle mince non tendu, de manière à éviter tout court-circuit mécanique.

2. Chauffage de l'étuve.

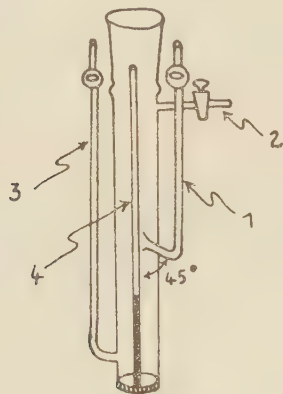
Notons la présence de deux thermostats : un thermostat à air, l'étuve proprement dite, et un thermostat à eau porté par le socle du montage et dans lequel est immergée la cellule d'électrolyse. La réalisation du thermostat à air présente certaines difficultés car, sans agitation, il apparaît toujours des gradients thermiques importants et des surchauffes dues à la faible capacité calorifique de l'air. Pour pallier cet inconvénient, nous avons été conduits à « délocaliser » le chauffage et à le répartir entre deux rampes chauffantes, respectivement de 150 et 300 watts posées sur deux côtés opposés du plancher de l'étuve. Chacune de ces rampes est commandée par un relais indépendant dont le thermocontact est fixé au plafond de l'étuve, au-dessus de sa résistance respective. L'agitation dans l'air et dans l'eau du thermostat est réalisée à l'aide d'un seul agitateur de verre portant deux couronnes de pales : la couronne inférieure, à pales étroites, agit l'eau du thermostat, pendant que les larges pales, fixées plus haut sur la tige, brassent l'atmosphère de l'étuve. Cet agitateur est mû par un moteur extérieur.

3. Organe réalisant l'uniformité du champ électrique. *Cellules et électrodes.*

a) *Formes des cellules.* — La théorie nous a montré que la seule forme de cellule qui nous assure à la fois l'uniformité du champ et la stabilité de la diffusion est un tronc cylindrique dont les extrémités sont occupées par les électrodes. Nous avons imaginé différents types de cellules adaptées à la nature des électrodes, mais le schéma général reste le même pour toutes, et il nous suffira de décrire en détail l'une d'entre elles.

La cellule à électrode de platine fixe (voir figures).

— Elle se compose très simplement d'un tube de verre de 16 à 20 mm de diamètre intérieur, de 20 cm de long, fermé à son extrémité inférieure par une électrode de platine qui constitue le fond et terminé à son extrémité supérieure par un rodage conique. L'électrode a la forme d'une petite coupelle cylindrique renversée, de diamètre égal au diamètre intérieur de la cellule. Cette coupelle se trouve soudée par son rebord. Un petit fil de platine qui traverse la masse du verre assure la jonction électrique par l'intermédiaire d'un contact de mercure (tube 4).



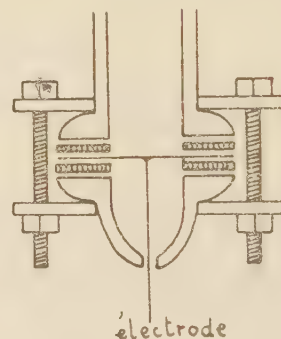
Une telle réalisation évite complètement les risques de contamination de la solution par des substances étrangères, telles que ciments, qui servent, chez divers auteurs (R⁴) à fixer l'électrode dans le vaisseau cylindrique. L'inconvénient d'une telle fixation est son inamovibilité.

Dans la paroi verticale de la cellule, s'ouvrent trois tubulures qui assurent les diverses relations de la cellule avec l'extérieur. En bas, et le plus près possible de la surface de l'électrode, s'ouvre, par un capillaire, le tube 1 qui sert à l'injection d'azote dans la solution. Ce courant d'azote sert à agiter le liquide et à rétablir l'homogénéité de la solution entre deux expériences. Il permet aussi d'accélérer le réchauffement du bain, après chaque changement de solution, par injection de gaz à la température désirée. Au même niveau ou un peu au-dessus, s'ouvre le tube 2 qui aboutit à la cellule par un capillaire de 1 mm replié vers le bas comme l'indique le schéma. Ce tube assure la jonction liquide de la cellule avec l'électrode de référence et le coude qu'il décrit à sa base est destiné à empêcher les bulles d'azote de pénétrer à l'intérieur. A l'extrémité de ce tube, un robinet à une voie s'ouvrant par la clé permet de remplir facilement le pont par aspiration sur les deux branches. Un tel montage supprime l'utilisation d'une sonde. Cette forme nous oblige donc, en certains cas, à faire une correction de chute ohmique. Mais une telle correction est alors très facile à faire puisqu'il s'agit d'un conducteur linéaire

pris entre électrode et plan d'ouverture du capillaire.

Une dernière tubulure 2, munie d'un robinet, aboutit à la partie supérieure de la cellule et est destinée à l'évacuation de l'azote après son passage à travers la solution. La cellule est fermée par le cône intérieur du rodage dans lequel sont fixés un fin thermomètre à plongeant, donnant la température à l'intérieur de la cellule, et le support en verre de la deuxième électrode. Pour faciliter le passage des bulles d'azote ascendantes et éviter leur accumulation sous l'électrode, celle-ci est constituée par une petite roue en platine à 8 rayons, d'un diamètre presque égal au diamètre intérieur de la cellule. Montée de cette manière, elle se trouve ainsi parallèle au fond et assure une parfaite uniformité du champ sur l'électrode inférieure. Cette cellule est fixée verticalement sur le support stabilisé, sa partie inférieure se trouvant ainsi immergée dans le thermostat à eau sur une hauteur de 12 à 13 cm, la distance entre électrodes étant d'environ 10 cm.

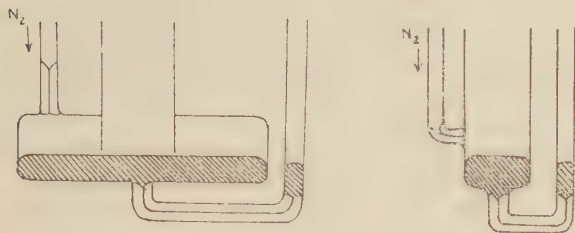
La cellule à électrode solide amovible. — Nous verrons plus loin qu'il est parfois nécessaire de pouvoir enlever l'électrode du fond, soit pour lui faire subir certains traitements thermiques, soit pour changer de métal. Nous avons donc imaginé le montage ci-dessous : l'électrode, de diamètre un peu supérieur



au diamètre intérieur de la cellule, se trouve serrée par un collier entre les deux parties d'un rodage plat. Pour réaliser l'étanchéité on interpose entre l'électrode et les surfaces rodées des rondelles découpées dans une plaque de caoutchouc de silicone de 2 mm d'épaisseur. On ne peut immerger cette cellule, sans précautions, dans le thermostat à eau, de crainte d'infiltration et de fuites électriques au niveau du rodage. Nous avons donc introduit la cellule dans une gaine en matière plastique transparente très fine, ce qui supprime complètement tout contact avec le liquide en ne gênant toutefois pratiquement pas les échanges calorifiques avec le thermostat.

La cellule à électrode de mercure. — Son extrémité

inférieure est fermée et prolongée par un capillaire qui se recourbe pour former une branche latérale dans laquelle le mercure s'introduit. Un fil de platine, introduit dans cette branche, établit le contact avec l'extérieur.



Pour supprimer la distorsion du champ et les infiltrations de solution au raccordement du ménisque, nous avons essayé une cellule dont le schéma est donné ci-dessus. Le prolongement du vaisseau central, à l'intérieur du réservoir inférieur très élargi, arrive presque en contact avec la surface de mercure. L'azote est injecté dans le réservoir et s'y accumule en refoulant la solution dans le vaisseau central. On arrive ainsi à vider complètement la chambre du réservoir et à n'avoir plus qu'une colonne de liquide contenue dans le vaisseau central et appliquée au centre du ménisque, tout le reste du ménisque étant sec. Une telle disposition est idéale. Par malheur, le passage du courant provoque des déformations électrocapillaires de la base de la colonne liquide soutenue uniquement par cohésion. Il doit certainement en résulter une agitation du ménisque.

b) *Les électrodes. Leurs préparations.* — La préparation des électrodes est un problème très délicat. Pour le mercure, aucun traitement ne s'impose si l'on travaille avec du mercure chimiquement pur. Les seuls inconvénients qui s'introduisent alors sont l'oxydation de la surface du ménisque et l'adsorption de substances actives présentes en solution. On devrait donc obtenir, théoriquement, des résultats reproductibles, avec une telle surface, renouvelée à chaque expérience. Pourtant, si les conditions superficielles sont semblables, les conditions géométriques et mécaniques du système entier sont certainement très aberrantes. L'inverse se produit avec les électrodes solides, car l'état de surface varie d'une expérience à l'autre. Pour les électrodes de platine fixes, le seul procédé applicable est un traitement chimique par un agent oxydant puissant : acide nitrique ou mélange sulfochromique. L'action de tels corps entraîne une oxydation superficielle de l'électrode et Bockris (K⁵) a préconisé un traitement thermique consécutif, en atmosphère réductrice d'hydrogène. Nous avons effectué un tel traitement sur certaines électrodes de platine. L'électrode est portée dans un four à la température de 900°, en atmosphère

d'hydrogène. Ce traitement est prolongé pendant 1 h et les électrodes sont ensuite conservées sous azote dans un récipient étanche. On obtient une surface métallique parfaitement propre, mais qui évolue dès qu'on la plonge dans une solution.

4. Organes annexes dépendant de la cellule.

C'est essentiellement l'électrode de référence et l'alimentation d'azote. La première sera étudiée en même temps que le circuit de mesure; quant à la seconde, elle est constituée par une longue tubulure fixée à l'intérieur de l'étuve et coupée de barboteurs, destinés à la fois à réchauffer le gaz et à le charger en vapeurs d'eau et d'alcool, afin que la composition de la solution étudiée ne soit pas modifiée par le passage du mélange gazeux.

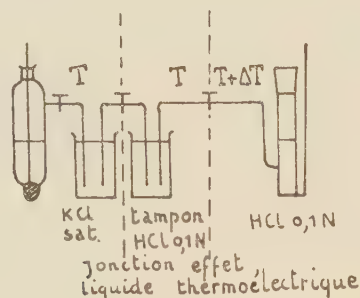
5. Circuit de mesure.

La mesure consiste à prendre le potentiel entre électrode métallique et électrode de référence à l'aide d'un millivoltmètre électronique à grande impédance.

a) *L'électrode de référence.* — Les électrodes de référence utilisées sont des électrodes à calomel. Elles appartiennent à deux types qui se distinguent l'un de l'autre par la présence d'une jonction liquide. Le premier type est l'électrode à calomel ordinaire, à KCl saturé en milieu aqueux. On est alors obligé d'établir avec la cellule d'électrolyse une jonction liquide hétérogène comportant, d'un côté, une solution aqueuse saturée de KCl, et de l'autre une solution tampon alcoolique à 50 %. La diffusion est évitée en séparant les deux branches par un robinet fermé. A température constante (25°), l'électrode de référence peut être logée dans l'étuve principale. Mais nos expériences à température variable imposent de placer cette électrode, avec la jonction liquide, dans une étuve annexe, pour n'avoir pas à tenir compte du coefficient de température propre de l'électrode à calomel et de celui de la jonction liquide. Le pont liquide, rempli du tampon alcoolique, doit alors traverser les parois des deux étuves. Dans l'intervalle extérieur, il est encore bloqué par un robinet fermé, ce qui évite le risque d'apparition, dans la chaîne de mesure, d'une tension thermoélectrique, variable par effet SORÉT. On doit néanmoins tenir compte de l'effet thermoélectrique homogène qui apparaît à la traversée des parois.

Le deuxième type d'électrode à calomel utilisé ne comporte pas de jonction liquide et se trouve relié par un pont homogène à la cellule d'électrolyse. La réalisation d'une telle chaîne implique la présence d'ions Cl⁻ en solution, et pratiquement, nous n'avons

utilisé que des solutions alcooliques normales ou décimales en acide chlorhydrique. L'étude des électrodes de référence en milieu alcoolique est assez avancée (J¹) pour qu'on puisse être assuré de la parfaite réversibilité de tels systèmes. La figure ci-dessous nous donne, pour les deux types d'électrodes, le schéma de la jonction. On voit que, dans le deuxième type, toutes les jonctions liquides sont supprimées, donc tous les risques d'instabilité par diffusion.



b) *L'appareil de mesure.* — La tension aux bornes de la chaîne précédente est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre électronique qui permet la lecture facile du demi-millivolt.

Remarquons que l'usage d'un engin de mesure électronique à grande impédance (10^{12} ohms) nous est imposé par la nécessité de supprimer tout débit du circuit de mesure; le pont liquide ne présente en effet qu'une résistance variant entre 10 000 et 30 000 ohms, ce qui est tout-à-fait insuffisant, un débit de quelques microampères pouvant perturber le potentiel de l'électrode irréversible sous tension.

6. Circuit d'alimentation.

La source de tension est constituée par une batterie d'accus de 12 volts. Le réglage d'intensité dans le circuit s'opère à l'aide d'une série de boîtes de résistances. La valeur de l'intensité est lue sur un microampèremètre. Les procédés de stabilisation automatique du courant à une valeur fixée (C¹, (R¹), sont inutiles dans notre cas. Il suffit, comme l'indique De FORD (D²), de n'utiliser pour l'électrolyse qu'une faible partie de la tension totale qui est alors chutée par une grande résistance en série avec la cellule.

B. — Compositions des solutions.

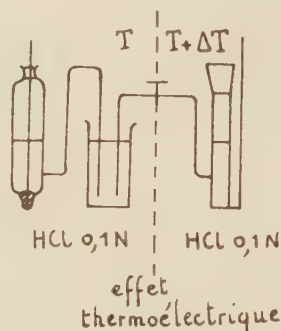
1. Le solvant.

Les substances organiques utilisées étant, pour la plupart, insolubles dans l'eau, nous avons dû

utiliser un mélange eau-alcool éthylique à 50 %. Cette teneur en alcool permet de réaliser sans difficulté les concentrations usuelles, comprises entre 1 et $5 \cdot 10^{-3}$ normalité.

2. Le tampon et l'électrolyte-support.

Principe. — N'ayant pas l'intention de faire une



étude systématique de l'influence du pH sur la réduction des substances organiques, notre choix des tampons a été guidé seulement par des considérations de bonne réalisation expérimentale. D'abord, il s'est agi pour nous de rechercher la zone de pH où la réaction électrolytique (réduction en général) s'effectue dans les meilleures conditions: conditions chimiques (par exemple, la stabilisation des hydrazobenzènes en milieu alcalin) ou condition purement électrochimiques, portant sur le processus même de la réaction. Ainsi, les résultats polarographiques nous indiquent que c'est seulement dans le domaine des pH alcalins que les benzophénones sont réduites, en un seul stade, par deux électrons. De telles données nous permettent donc de connaître, sinon la cinétique de la réduction qui est justement notre objectif, du moins le nombre d'équivalents qui interviennent dans le processus à un pH déterminé. Les travaux polarographiques de PASTERNAK (P¹) WINKEL et PROSKE (W⁶) sur les cétones aromatiques, et de PRÉVOST, SOUCHAY et MALEN (P⁶) sur les benzophénones et azobenzènes substitués, nous ont été à cet égard d'une grande utilité. La réalisation de ces conditions se heurte fréquemment à l'impossibilité de solubiliser le tampon. Il n'est pourtant pas conseillé d'en réduire trop la concentration: O. H. MÜLLER (M¹) recommandait une concentration en tampon cent fois plus grande que la concentration en substance à réduire. En l'absence de cette précaution, on s'expose à une variation du pH de la solution sur l'électrode, en cours d'expérience. Le renouvellement en tampon dans la région interfaciale est en effet conditionné à la fois par la diffusion et la vitesse de dissociation de l'acide faible, c'est-à-dire, en grande partie, par la concentration

du tampon au sein de la solution (D^3 , D^{10} , C^4 , K^3). Ce problème des solubilités se trouve encore compliqué par la nécessité d'obtenir une conductibilité suffisante de la solution (pour supprimer le transfert par migration dans le cas de substances réductibles ioniques), et, dans une certaine mesure, la constance de la force ionique: $\mu = \sum v_i^2 c_i$. Pour toutes ces raisons, nous avons utilisé le plus souvent possible des solutions acides (sulfuriques ou chlorhydriques), dont la préparation n'est pas embarrassée par ces multiples conditions. Mais une telle solution ne s'accorde pas toujours avec les conditions thermodynamiques et cinétiques de la décharge qui nous sont indiquées par la polarographie.

Les tampons utilisés. — Les tampons acides que nous avons utilisés le plus volontiers sont les solutions normales d'acide sulfurique ou chlorhydrique, pour les azobenzènes et quinones, réductibles sur platine en milieu acide, et les solutions perchloriques normales pour les sels ferriques ou cériques. On sait en effet que l'acide perchlorique, très dissocié, ne donne pas de complexe avec les ions métalliques (S^2). Ces concentrations en acides assurent d'autre part une grande conductibilité de la solution. Les solutions d'acide sulfurique ont subi une électrolyse préalable, à densité de courant élevée, conformément aux méthodes préconisées par divers auteurs (A^2 , K^5); nous n'avons d'ailleurs pas constaté d'amélioration sensible par rapport aux solutions non traitées. Les tampons neutres ou basiques, d'une utilisation moins facile, ont été utilisés surtout dans deux cas bien déterminés: l'oxydation de l'hydrazobenzène, instable dans les milieux acides, et la réduction de la benzophénone. Nous avons dû renoncer, à cause des solubilités, à maintenir la force ionique μ égale à 1, valeur en solution acide. Voici les divers tampons utilisés:

a) *Tampon acétique*

0,2 N. CH_3COOH , 0,2 N. CH_3COONa . pH $\sim$ 3,5.

La concentration en acétate est double de celle utilisée dans le tampon de HILLSON et BIRNBAUM (H^7). On n'a donc pas à craindre les inconvénients qui semblent avoir perturbé les expériences de ces auteurs. Ce tampon est utilisé pour la réduction de l'azobenzène sur mercure.

b) *Tampon borique.* — PASTERNAK (P^1) préconise un tampon à 0,2 m. d'acide borique que nous ne sommes pas arrivés à solubiliser. Après de multiples essais, nous avons pu fixer la composition suivante: 0,1 m. BO_3H_3 , 0,05. KOH , 0,1. KCl . pH $\sim$ 8,5. Ce tamponnage est assez médiocre au sens de MÜLLER, mais il est très compatible avec les valeurs

données par PASTERNAK qui semble avoir obtenu de bons résultats. Ce tampon est utilisé pour la réduction de la benzophénone sur mercure.

c) *Tampon potassique.* — Il est constitué par une solution normale de potasse. Un tel tampon est employé dans l'oxydation anodique de l'hydrazobenzène.

3. *Les dépolarisants.*

a) *Les ions métalliques.* — Nous avons étudié la réduction des ions Fe^{3+} et Ce^{4+} et l'oxydation de l'ion Fe^{2+} . Pour pouvoir utiliser directement les courbes standard, nous avons réalisé des concentrations en équivalents par litre C telles que:

$$C \cdot \sqrt{D} = 6,72 \cdot 10^{-6},$$

D étant le coefficient de diffusion de l'ion métallique que nous avons calculé approximativement à l'aide de l'équation de NERNST-EINSTEIN (J^2): $D = ukT$, où u est la mobilité de l'ion soumis à une force d'une dyne. En unités pratiques, cette formule devient:

$$D = 10^{-7} \cdot \frac{RT}{vF} U, \quad U \text{ étant cette fois la mobilité d'un}$$

équivalent — gramme de l'ion de valence v dans un champ de 1 volt/cm. Les coefficients de diffusion de Fe^{3+} et Ce^{4+} calculés de cette manière sont respectivement égaux à $0,53 \cdot 10^{-5}$ et $0,34 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. D'où les concentrations en normalités: pour Fe^{3+} : $2,91 \cdot 10^{-3} \text{ N}$; pour Ce^{4+} : $3,63 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. Ces chiffres sont naturellement assez approximatifs mais cela importe peu puisque nous utilisons notre méthode de convergence. Ces ions sont introduits sous forme de sulfates ferrique et cérique ammoniacaux en solution aqueuse d'acide perchlorique normal.

Nous avons aussi examiné la réduction du chromate de potassium dont le coefficient de diffusion en solution acide est évalué à: $1,07 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, ce qui correspond à une concentration de $2,06 \cdot 10^{-3} \text{ N}$.

b) *Les substances organiques.* — A part la quinone et l'hydroquinone, elles appartiennent toutes à deux familles chimiques: les azobenzènes et benzophénones substitués. Les coefficients de diffusion de ces corps ont été trouvés dans la littérature: pour l'hydroquinone (V^1), $D = 0,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, et pour l'azobenzène (C^4) et (H^7): $D = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Nous avons utilisé cette dernière valeur pour les autres azobenzènes et benzophénones. En tenant compte de ces chiffres, nous avons été amenés à prendre les concentrations suivantes: $2,24 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. pour l'hydroquinone, $3 \cdot 10^{-3} \text{ N}$, pour les divers azobenzènes et benzophénones. Nous verrons plus loin en détail la liste des différentes substances utilisées: indiquons actuellement qu'il s'agit d'azobenzènes

para-substitués (groupes amino, diméthylamino, hydroxy, carboxylique, sulfonique) et des tri- et hexaméthylbenzophénones. Seule la série des azobenzènes offre d'ailleurs assez de cohérence pour nous permettre une étude comparative de l'influence des groupements fonctionnels substituants. Toutes ces substances sont difficilement solubles et la concentration de certaines d'entre elles (les méthylbenzophénones) a dû être réduite à 10^{-3} N. Mentionnons encore que les solutions de quinone et d'hydrazobenzène sont préparées à partir des solutions stables d'hydroquinone et d'azobenzène par oxydation ou réduction électrolytiques sous azote (Méthode de ROSENTHAL, LORCH et HAMMETT (R³)).

C. — Technique de mesure et acquisition des résultats.

1. Détail d'une expérience.

a) *Cas des électrodes solides.* — La cellule utilisée est la cellule à fond de platine ou la cellule à électrode amovible. La solution qui y est introduite subit une désoxygénation préalable par passage d'azote pendant une demi-heure environ. Ensuite, courant d'azote, agitation, et chauffage du thermostat à eau sont arrêtés. Le montage se trouve alors mécaniquement au repos et isolé des chocs extérieurs. On attend alors 15 mn environ afin que s'amortissent les oscillations internes du système. Ayant déterminé l'intensité conformément aux courbes standard, on ferme le circuit d'alimentation en libérant le chronomètre au même instant. On surveille ensuite, de minute en minute, l'évolution du potentiel. L'intensité est calculée pour un temps de transition théorique de 12 mn 30 s. Les expériences se déroulent, en général, sans perturbation. Remarquons d'ailleurs que divers auteurs (S¹, T², R⁴) réalisent couramment des temps de transition de 20 à 22 mn dans des conditions de stabilité mécanique qui ne sont certainement pas meilleures que celles réalisées dans notre montage. L'expérience terminée, on agite la solution par passage d'azote pour disperser la couche de diffusion. On peut faire ainsi autant d'expériences qu'il est nécessaire pour préciser les résultats. Il suffit de renouveler la solution de temps en temps pour éviter des corrections trop importantes.

b) *Cas des électrodes de mercure et des électrodes de platine traitées thermiquement.* — Nous verrons plus loin que le comportement d'une électrode en solution est influencé par toutes les expériences qui ont précédé. Dans le cas d'électrodes de mercure ou d'électrodes de platine amovibles désoxygénées thermiquement, nous avons donc changé d'élec-

trode à chaque expérience. Un tel procédé interdit l'utilisation de la méthode de convergence et des courbes standard, et il faut se contenter du résultat expérimental obtenu, même si le temps de transition τ est quelconque. Pour simplifier le calcul, nous le mènerons de façon suivante : soit

$$Z = \text{Log}_{10} (\sqrt{\tau} - \sqrt{t});$$

le potentiel expérimental V prend alors la forme :

$$V = \frac{2,3 RT}{\nu \alpha F} Z - \frac{2,3 RT}{2 \nu \alpha F} \text{Log}_{10} \tau + A$$

L'expérience nous donne τ . Avec une table de $\sqrt{t}$ nous formons rapidement l'expression de Z que nous portons en fonction de V. La pente de la droite nous donne la valeur du produit $\frac{2,3 RT}{\nu \alpha F}$, d'où $\nu \alpha$. La valeur de V_0 est obtenue pour l'ordonnée :

$$Z = \frac{1}{2} \text{Log}_{10} \tau$$

2. Les corrections systématiques à température variable.

Toute variation de température dans la cellule d'électrolyse provoque une variation de conductibilité de la solution, donc une variation de chute ohmique, et l'apparition, à l'endroit du pont liquide où s'effectue le saut thermique, d'un potentiel de thermodiffusion. Voyons quelles corrections introduisent ces deux effets :

a) *Correction de chute ohmique.* — La température de référence est prise égale à 25°; les résultats, à une température quelconque T, devront donc être corrigés de la différence des chutes ohmiques à 25° et à la température T. Les mesures de conductibilité sont simples dans le cas d'une cellule cylindrique : nous avons mesuré dans la cellule même la résistance du volume de solution compris entre le fond et la section horizontale, au niveau de l'ouverture du capillaire. L'électrode supérieure est constituée par l'anode de la cellule, abaissée au niveau du capillaire. L'erreur de repérage ne peut dépasser une fraction de millimètre sur une distance de 8 cm entre capillaire et fond de la cellule. La mesure est faite à l'aide d'un pont de KOHLRAUSCH alimenté par un générateur de 1 000 périodes. Nous donnons les résultats pour une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N. Aux trois températures usuelles : 25, 35° et 45°.

Températures	25° C	35° C	45° C
Résistances	184 Ω	149 Ω	124 Ω

Pour tenir compte du coefficient de température de la conductibilité, il faut donc ajouter à la valeur

expérimentale du potentiel, en millivolts, les quantités suivantes :

Pour une expérience à 35° : (149 I₃₅-184 I₂₅) mv.

Pour une expérience à 45° : (124 I₄₅-184 I₂₅) mv.

I₂₅, I₃₅ et I₄₅ sont les courants qui traversent la cellule à 25°, 35° et 45°; pour un même temps de transition, ces courants sont en général différents à cause de la variation du coefficient de diffusion avec la température : pour l'azobenzène, par exemple, nous évaluons à environ 3 % par degré la variation du coefficient de diffusion dans ce domaine de température, ce qui correspond pour un temps de transition constant, à une augmentation du courant d'environ 15 % pour 10°.

Une correction beaucoup plus délicate est introduite par la présence d'un potentiel de thermodiffusion qui apparaît dans le pont, au niveau du robinet, entre les deux étuves.

b) *Correction de thermodiffusion.* — La théorie moderne de la thermodiffusion, telle qu'elle est exposée chez PRIGOGINE (P⁷), HOLTAN (H⁸, H¹¹, H¹²), ou HAASE (H¹³), donne l'expression suivante pour le potentiel de thermodiffusion qui apparaît dans une solution homogène sous la seule influence de la température (effet SORÉT supprimé) :

$$F \text{ grad } \varphi = - \sum_k n_k Q_k^* \frac{\text{grad } T}{T},$$

dans laquelle les indices k correspondent aux différents ions en solution : n_k et Q_k^* sont respectivement les nombres de transport et les chaleurs de transfert de l'ion k solvaté. Malheureusement peu d'expériences ont été réalisées, et nous avons dû faire quelques hypothèses assez approximatives sur les valeurs des Q_k^* .

Correction probable pour les différentes formes de jonction :

Considérons d'abord le cas le plus simple où tout le système se trouve rempli par la même solution de HCl 0,1 N. Nous n'avons à tenir compte, outre la chute ohmique, que du potentiel de thermodiffusion dans le pont. Effectuons la mesure des potentiels des deux thermocellules : $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, [\text{KCl } 0,1 \text{ N}]_{25^\circ} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}, \text{et } \text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{HCl } 0,1 \text{ N} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}.$

Le tableau suivant donne la tension en millivolts, avec la convention de signe usuelle (positif si l'électrode la plus chaude est le pôle positif de la thermocellule).

Température	25° C	35° C	+ 45° C
$\delta V_1(\text{KCl})$	0	+ 6,6	+ 12,9
$\delta V_2(\text{HCl})$	0	+ 3,5	+ 6,5

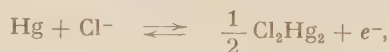
Écrivons les expressions théoriques qui corres-

pondent aux tensions δV_1 et δV_2 de ces deux thermocellules :

$$-\delta V_1 = \left\{ -n_{K^+} Q_{K^+}^* + n_{Cl^-} Q_{Cl^-}^* + \left(\frac{d\varphi}{dT} \right) \right\} \frac{\delta T}{F};$$

$$\delta V_2 = \left\{ -n_{H^+} Q_{H^+}^* + n_{Cl^-} Q_{Cl^-}^* + \left(\frac{d\varphi}{dT} \right) \right\} \frac{\delta T}{F},$$

$\left(\frac{d\varphi}{dT} \right)$ est le coefficient de température propre de l'électrode réversible : il est égal, au Faraday près, à la variation d'entropie au cours de la réaction :



et ne dépend donc que de l'activité de l'ion Cl^- qui doit être sensiblement la même dans les deux solutions utilisées. Introduisons ici une hypothèse un peu plus critiquable : l'hypothèse de MACINNES qui suppose l'égalité de toutes les grandeurs thermodynamiques ou cinétiques relatives à l'ion Cl^- et à l'ion K^+ : en particulier, les potentiels ioniques et les nombres de transport. Avec une telle hypothèse, le potentiel de thermodiffusion homogène :

$$n_{Cl^-} Q_{Cl^-}^* - n_{K^+} Q_{K^+}^*,$$

disparaît et le potentiel en solution HCl, 0,1 N devient simplement égal à : $\delta V_2 - \delta V_1$.

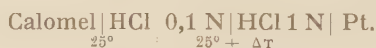
La correction de température consiste donc à ajouter aux valeurs expérimentales du potentiel la différence : $\delta V_1 - \delta V_2$, correspondant à la température choisie.

Nous donnons ci-après la valeur totale de la correction (chute ohmique comprise) à ajouter aux valeurs expérimentales de V_0 :

Température ..	0	45° C	35° C
V total	25° C	3,1 + 149 I ₃₅ — 184 I ₂₅	6,4 + 124 I ₄₅ — 184 I ₂₅

Ces corrections sont de l'ordre de 3 à 4 millivolts pour 10°, ce qui n'est pas du tout négligeable par rapport aux variations expérimentales qui ne dépassent pas en général 10 à 15 millivolts pour 10° dans le cas des azobenzènes.

Dans le cas d'un pont comportant une jonction liquide, nous avons utilisé la chaîne suivante :



La correction se trouve simplifiée par l'absence de chute ohmique mais la jonction liquide isotherme :



introduit un coefficient de température qui peut approximativement être calculé à l'aide de la formule

de HENDERSON, appliquée au cas de cette jonction (I²) :

$$E_L = (2n_{H^+} - 1) \frac{RT}{F} \text{Log}_e \frac{f_1}{0,1 f_{0,1}},$$

où f_1 et $f_{0,1}$ sont les coefficients moyens d'activité de HCl de part et d'autre de la jonction. Dans ce cas, la solution la plus concentrée prend un potentiel positif par rapport à l'autre branche de la jonction. Calculons approximativement le coefficient de température de cette jonction :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial E_L}{\partial T} = & -2 \frac{RT}{F} \frac{\partial n_{H^+}}{\partial T} \cdot \text{Log}_e \frac{f_1}{0,1 f_{0,1}} \\ & + (2n_{H^+} - 1) \frac{R}{F} \text{Log}_e \frac{f_1}{0,1 f_{0,1}} \\ & + \frac{RT}{F} (2n_{H^+} - 1) \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \text{Log} \frac{f_1}{f_{0,1}} \right\}. \end{aligned}$$

Le coefficient de température de n_{H^+} est d'environ 10^{-3} , ce qui donne comme valeur du premier terme : + 0,12 millivolt/degré. A condition de prendre : $n_{H^+} = 0,8$, on trouve encore la même valeur pour le second terme : + 0,12 mV/o. Quant au troisième terme, il peut être calculé approximativement en dérivant la formule de DEBYE (H²) qui donne le coefficient d'activité :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \text{Log}_e \frac{f_1}{f_{0,1}} \right\} \\ = \frac{1}{v} \sum v_j z_j^2 \cdot \frac{2,457 \cdot 10^{14}}{R} \cdot \frac{3}{2} \cdot D^{-\frac{3}{2}} T^{-\frac{5}{2}} \\ \left\{ 1 + T \frac{\partial D}{\partial T} \right\} \cdot \left\{ \sqrt{\mu_1} - \sqrt{\mu_2} \right\}; \end{aligned}$$

les v_j représentent les valences, D la constante diélectrique, μ_1 et μ_2 les forces ioniques. On trouvera dans HARNED et OWEN (H²) la valeur de D pour un mélange eau/alcool à 50 o/o. A 25°,

$$D = 50, T \frac{\partial D}{\partial T} \sim -1,4,$$

μ_1 et μ_2 sont respectivement égaux à 2 et 0,2. D'où la valeur du troisième terme : $\sim 0,1$ mV/o. Le coefficient de température $\frac{\partial E_L}{\partial T}$ est approximativement

égal à + 0,15 mV/o. Pour tenir compte de cet effet, il suffira de déduire des résultats expérimentaux environ 1,5 mV à 35° et 3 mV à 45°.

On peut naturellement imaginer une jonction liquide plus compliquée et il n'est pas nécessaire, dans ce cas, de conserver le pont rempli de solution chlorhydrique 0,1 N. On utilise un pont de solution de KCl 0,1 N, qui, dans notre hypothèse, ne présente pas de potentiel de thermodiffusion, et on le raccorde, à l'intérieur de l'étuve à température variable, à une solution tampon quelconque. On peut encore, par application de la formule de HENDERSON, avoir

une valeur approchée du coefficient de température de la jonction liquide.

3. Remarques sur certaines causes d'erreurs aberrantes.

a) *Erreurs provenant de la déformation de l'électrode de mercure.* — Sur un ménisque de mercure, la densité de courant est loin d'être uniforme. Le dégagement d'hydrogène, tel que nous l'avons constaté au cours d'expériences de surtension en milieu borique, se produit, au début, sur les flancs du ménisque, dans les régions à courbure maxima. Nous avons même constaté, ainsi que DODERO (D¹⁴), un dégagement abondant à l'interface mercure-verre, au-dessous de la ligne de raccordement du ménisque au verre, dans une zone de quelques millimètres de hauteur, mouillée par la solution. DODERO a émis quelques hypothèses pour expliquer ce dégagement d'hydrogène en des points où la densité de courant est certainement très faible.

b) *Erreurs dues aux phénomènes superficiels.* — Nous passons rapidement en revue les différentes causes d'erreurs qui tiennent à l'utilisation d'électrodes métalliques en solution.

Influence de l'oxygène dissous. — Nous avons contrôlé que la solution tampon seule, soumise préalablement à une désoxygénation par passage d'azote, ne provoque aucune dépolarisation de l'électrode, même pour des intensités 20 ou 30 fois plus faibles que celles utilisées au cours des expériences réalisées avec des solutions complètes. Au moment de la fermeture du circuit d'alimentation, le potentiel évolue très rapidement et se fixe en quelques secondes à sa valeur définitive. Par contre, une solution non traitée et, *a fortiori*, une solution oxygénée par passage d'oxygène, présente de véritables paliers de dépolarisation qui peuvent se continuer indéfiniment, même à des intensités beaucoup plus élevées. Il est donc indispensable de désoxygéner préalablement la solution.

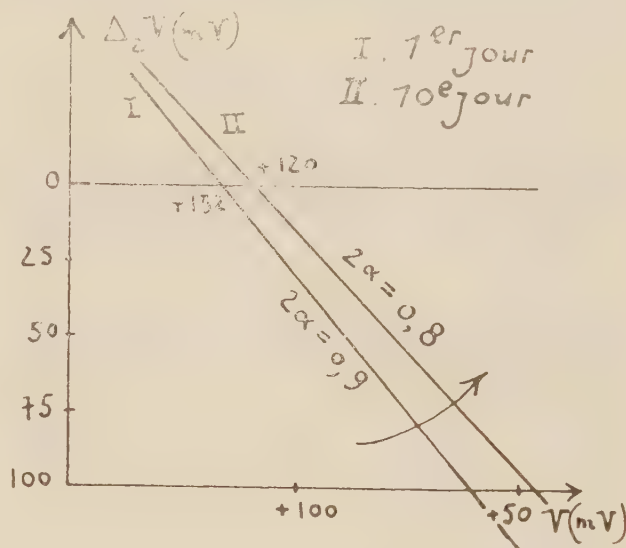
Influence du traitement de surface. — Les électrodes de platine sont communément nettoyées dans l'acide nitrique ou le mélange sulfochromique concentré. Avec de semblables électrodes, J. A. V. BUTLER (B¹¹), a montré qu'en solution acide la polarisation ne se produit pas instantanément et qu'il doit passer une quantité d'électricité, de l'ordre de 10^{-3} Coulomb, avant que la stabilité soit atteinte. Cette quantité est trop faible pour influencer sur la marche du phénomène que nous étudions. Par contre, le traitement de l'électrode affecte d'une manière sensible la valeur absolue du potentiel mesuré. Comme REILLEY (R²), nous avons constaté une translation des courbes potentiel-temps, pour

divers traitements de surface, en comprenant sous ce titre les polarisations anodiques et cathodiques élevées. La dispersion des valeurs atteint 20 mV. Ce phénomène est particulièrement embarrassant lorsqu'on a besoin de comparer les valeurs absolues du potentiel V_0 . Il est alors préférable d'effectuer toute la série des mesures utiles sur la même électrode, à condition toutefois d'expérimenter rapidement car nous verrons plus loin que l'électrode, mise en contact avec la solution, ne cesse d'évoluer. Les électrodes solides, traitées thermiquement suivant le procédé indiqué par Bockris, sont peut-être préférables quant à la préparation elle-même, mais ne semblent pas représenter une meilleure reproductibilité.

Evolution des électrodes en solution. — Nous abordons ici un des plus embarrassants problèmes de l'expérimentation électrochimique : à savoir l'évolution continue d'une électrode mise en solution. Cette évolution implique nécessairement un changement de nature ou de structure de la surface de l'électrode.

De longues séries d'expériences, effectuées sur des électrodes traitées par l'acide nitrique ou le mélange sulfochromique, ont permis de faire les constatations suivantes : chaque expérience se trouve directement influencée par celle qui l'a précédée. Cet effet est particulièrement apparent lorsque l'on considère une série d'expériences effectuées à intervalles rapprochées ; on assiste alors, à partir de la seconde expérience, à une diminution des valeurs des coefficients de transfert et à un déplacement du potentiel V_0 dans le sens où l'électrode se trouve elle-même polarisée. Ainsi, pour l'azobenzène, le coefficient varie de 0,90 à 0,75 entre la première et la dixième expérience. Cet effet d'hystérésis ne peut être dû qu'à une modification de structure de l'électrode pendant la période de polarisation : formation d'une couche adsorbée de gaz ou poison catalytique requérant une certaine polarisation de l'électrode. Un tel effet d'hystérésis semble se dissiper assez rapidement. Peut-être subsiste-t-il une faible altération permanente, mais il est difficile de la distinguer de l'altération lente, altération séculaire par rapport à l'hystérésis, qui se manifeste sur l'électrode au repos. Nous donnons ci-dessous l'une de ces séries d'expériences exécutées sur une solution d'azobenzène à intervalles de temps constants et assez larges pour que l'effet d'hystérésis s'amortisse. On constate toujours une diminution des valeurs de α et un déplacement uniforme de V_0 . Contrairement à l'hystérésis, cet effet ne paraît nullement s'amortir et procède à vitesse lente. Pour montrer l'indépendance de ces deux effets, il nous suffit d'ailleurs de faire la remarque suivante : les variations de α et de V_0 , constatées entre deux expériences, aug-

mentent à peu près uniformément avec l'intervalle de temps que les sépare. Une telle relation prouve, à la fois, qu'il existe une variation séculaire et que l'effet d'hystérésis s'amortit assez vite. Remarquons encore que ce « vieillissement » de l'électrode ne



semble pas complètement interrompu par un nouveau nettoyage, ce qui a aussi été constaté par BUTLER (B¹¹) pour des électrodes de rhodium et de palladium. En conclusion, l'évolution d'une électrode en solution se présente comme la superposition de deux phénomènes : une altération lente et uniforme à laquelle se superposent, durant les périodes de polarisation, des altérations plus importantes mais non persistantes et qui se résorbent assez rapidement durant les périodes de repos de l'électrode. Ces conclusions nous suggèrent une technique d'utilisation des électrodes pour éviter ces effets d'activation, et réaliser la meilleure reproductibilité possible. En utilisant une électrode fraîche à chaque expérience, on s'affranchit de l'effet de « vieillissement » au contact de la solution, mais on risque un manque de reproductibilité dû à la préparation elle-même. Nous avons appliqué cette technique dans le cas des électrodes de mercure et des électrodes solides amovibles. La reproductibilité est assez faible et insuffisante dans le cas où l'on cherche une variation des paramètres α et V_0 due à une légère variation de température ou de structure. Il ne subsiste alors qu'une seule solution : effectuer la série d'expériences sur une même électrode, à intervalles de temps assez éloignés pour qu'une expérience ne soit pas affectée par la précédente. Il conviendra aussi, en se reportant à une solution standard, de vérifier de temps à autre que l'évolution séculaire est négligeable, et même effectuer une correction en considérant l'évolution de l'état standard à intervalles

réguliers. Une telle méthode est utilisée pour la mesure de l'énergie d'activation de l'azobenzène et l'étude de l'influence de la structure sur la constante de vitesse.

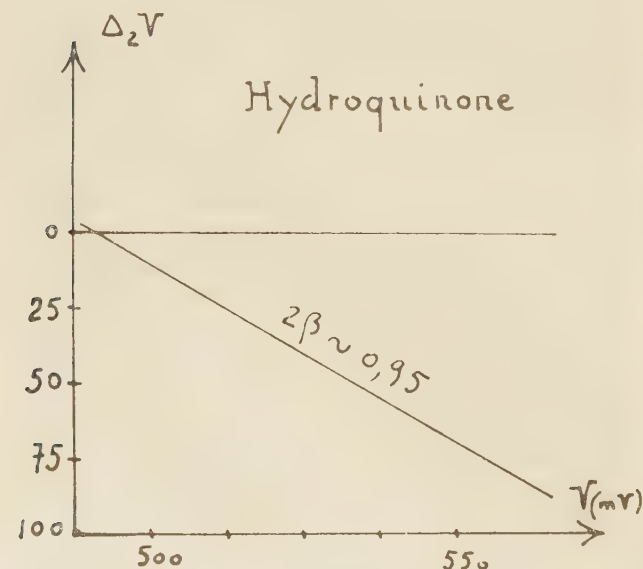
D. — Les résultats.

1. Cinétique électrochimique et coefficients de transfert.

Nos résultats sont groupés en deux paragraphes conformément au plan que nous nous sommes tracé. Dans ce premier paragraphe, nous groupons les résultats relatifs à la cinétique des diverses réactions considérées et aux valeurs numériques des paramètres.

a) *Systèmes ioniques réversibles: Oxydation de Fe^{2+} , réduction de Ce^{4+} et Fe^{3+} .* — Comme il était facile de le prévoir, nous avons trouvé ces systèmes parfaitement réversibles. Seule, l'hypothèse de réduction directe réversible leur est applicable. Les courbes ($V - \Delta_1 V$) sont des droites parfaites dont la pente nous donne directement le nombre d'équivalents mis en jeu au cours de la réaction électrochimique, c'est-à-dire 1 dans tous ces cas.

b) *Quinone et hydroquinone.* — Avec le système quinone-hydroquinone, nous sommes encore en présence d'un système réversible, soigneusement étudié par ROSENTHAL (R^3), LEWARTOVICZ (L^4) et VETTER (V^1). Pourtant, le courant d'échange, mesuré par ces deux derniers auteurs, est beaucoup plus faible que pour les systèmes ioniques et l'on peut espérer



pouvoir traiter ce système par la méthode à courant constant. Effectivement, l'oxydation de l'hydroquinone et la réduction de la quinone en milieu acide,

sur électrode de platine, obéissent bien aux formules établies pour les systèmes irréversibles. Par contre, les formules de réaction indirecte ne conviennent manifestement pas et les points obtenus par cette méthode se disposent d'une façon absolument quelconque. Les valeurs obtenues pour les coefficients de transfert sont comprises entre 0,90 et 0,95 pour $n\beta$ (oxydation de l'hydroquinone) et 0,80 et 0,85 pour $n\alpha$ (réduction de la quinone) (*). Ces valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues par LEWARTOVICZ et VETTER.

Cette concordance des résultats donnés par la méthode classique et par celle que nous proposons est une excellente justification de cette dernière. Nous pouvons dès lors l'utiliser pour l'étude de cas impossibles à traiter par la méthode classique.

c) *Azobenzène.* — a) *La cinétique. Influence du pH.* — Dans tous les cas considérés, à des pH variables (pH = 1; 3,5; 12), nous avons toujours trouvé un mécanisme de réduction directe, peu réversible. Cela peut paraître en opposition avec les résultats obtenus par différents auteurs sur la réversibilité du système azo-hydrazobenzène (B^1 , C^4 , C^5). Très récemment encore, WAWZONEK (W^8) semble avoir montré d'une façon indéniable sa réversibilité dans une zone de pH comprise entre deux et six. Sans même tenir compte du fait que nous travaillons généralement en dehors de cette zone de pH, précisons qu'un tel équilibre ne définit pas nécessairement un comportement réversible lorsque le système est mis sous tension. Personnellement, nous n'avons jamais pu obtenir de potentiel d'équilibre, ni de courbes de surtension reproductibles pour le système azobenzène-hydrazobenzène, et cela aussi bien en milieu acide qu'en milieu à pH = 12 où l'isomérisation de l'hydrazobenzène en benzidine ne se produit pourtant pas. Il nous faut constater que, dans les conditions indiquées, le système azo-hydrazobenzène se comporte comme un système assez peu réversible pour que la théorie des processus irréversibles puisse lui être appliquée avec précision. Quant au nombre d'électrons mis en jeu dans la réduction, nous le trouvons toujours égal à 2, que ce soit à pH = 1 et 12, sur électrode de platine, ou à pH = 3,5 sur électrode de mercure. La majorité des auteurs (K^4 , H^7 , C^4 , C^7 , P^6), qui ont étudié ce système, soit à l'équilibre, soit par polarographie, sont d'accord sur ce sujet; pourtant, HILLSON et BIRNBAUM, pour des raisons qui n'apparaissent pas clairement, suggèrent, pour la réduction de l'azobenzène, un mécanisme en deux stades avec apparition d'un radical libre intermédiaire:



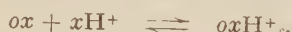
(*) Si $n = 2$, on remarque que: $\alpha + \beta \sim 0,85 \neq 1$.

Cette question de l'influence du pH dans le cas de l'azobenzène semble d'ailleurs extrêmement confuse et, ainsi, VOLPI (V²) a trouvé qu'en milieu acide le potentiel de réduction ne dépend pas du pH et qu'il apparaît deux vagues, correspondant à deux réductions monoélectroniques successives, alors que les travaux de PRÉVOST et SOUCHAY (P⁶) ont montré que, dans cette même zone, le processus de réduction correspond toujours à deux électrons. C'est aussi à cette dernière conclusion que nous arrivons.

La variation du potentiel de décharge en fonction du pH peut encore nous renseigner sur la cinétique de la réaction chimique qui contrôle le processus électrochimique. Nous avons vu précédemment que le potentiel V_0 , extrapolé au vu O, est de la forme :

$$V_0 = h + \frac{60}{v\alpha} \text{Log}_{10} K_1^0 = h' - \frac{60}{v\alpha} x \cdot \text{pH},$$

où h et h' sont des constantes et x le nombre de protons qui interviennent dans l'équilibre ionique :



Or, les variations expérimentales constatées montrent que : $x \neq 1$, ce qui indiquerait une cinétique de réduction assez comparable à celle envisagée par INGOLD et BURTON d'une façon très générale :

- 1) $\varphi\text{N} = \text{N}\varphi + \text{H}^+ \rightleftharpoons (\varphi\text{N} = \text{N}\varphi.\text{H})^+$
- 2) $(\varphi\text{NH} = \text{N}\varphi)^+ + 2e^- \rightleftharpoons (\varphi\text{NH} - \text{N}\varphi)^-;$
- 3) $(\varphi\text{NH} - \text{N}\varphi)^- + \text{H}^+ \rightarrow \varphi\text{NH} - \text{NH}\varphi.$

L'équilibre (I) est d'ailleurs en parfait accord avec les résultats obtenus par I. M. KLOTZ et ses collaborateurs (K⁶) sur les pK de différents azobenzènes parasubstitués. Nous croyons donc pouvoir adopter un tel schéma qui rend compte à la fois du nombre d'électrons mis en jeu et de l'effet de pH.

β) Valeurs caractéristiques. — Variation de 2α en fonction du pH. — En milieu chlorhydrique normal, sur électrode de platine, la valeur de 2α a pu être déterminée, par notre méthode de convergence, avec une très bonne précision. Elle se trouve comprise entre 0,93 et 1. Aux pH supérieurs, la mesure est moins aisée car le palier de dépolarisation de l'azobenzène, sur platine, commence d'empiéter sur celui de l'hydrogène. Sur électrode de mercure, la valeur obtenue pour pH = 3,5 est égale à 1, avec une marge d'erreur peut-être un peu plus élevée, car la méthode de convergence n'est pas applicable dans le cas d'une électrode liquide. Par contre, en milieu potassique normal, à pH = 12, la mesure sur platine peut être effectuée avec une meilleure précision : dans ces conditions, la valeur de 2α est un peu plus faible qu'en milieu acide et tombe à 0,70-0,80. Le fait d'une telle diminution n'est pas explicable par une variation de structure

de l'azobenzène qui ne semble pas susceptible de s'isomériser aussi facilement que certains de ses dérivés parasubstitués.

Evaluation de l'énergie d'activation de l'azobenzène en milieu acide. — Rappelons que la constante de vitesse apparente K_1^0 est liée au potentiel V_0 (en mV) par la relation :

$$\text{Log}_{10} K_1^0 = -\frac{v\alpha V_0}{60} - \text{Log}_{10} \frac{\alpha x_0}{i} = \text{Cste} + \frac{W}{RT}$$

où W , énergie d'activation apparente, est en réalité la somme de l'énergie de transfert électronique et de l'énergie d'activation de la réaction chimique : $\alpha x + \text{H}^+ \rightleftharpoons \alpha x\text{H}^+.$

Cette double origine lui enlève certainement un peu de son intérêt. Nous donnons ci-dessous le tableau des valeurs V_0 à 3 températures, rapportées à l'hydrogène et corrigées des effets thermoélectriques :

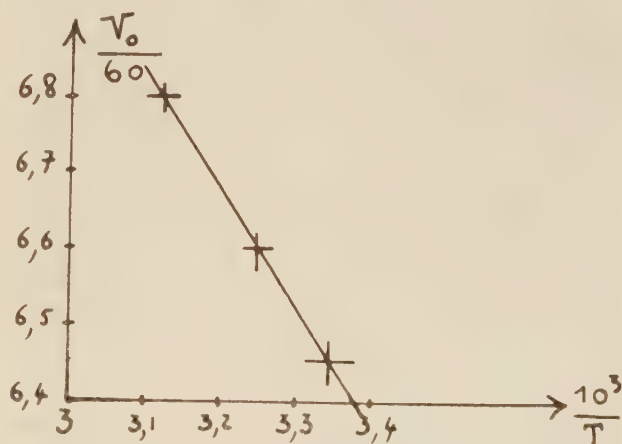
Température	25 °C	35 °C	45 °C
$V_0(\text{hydrogène})$	+ 386	+ 397	+ 408

Prenons $v\alpha = 1$ (valeur en milieu acide) et portons sur un diagramme les valeurs de : $\frac{V_0}{60}$, en fonction de $\frac{1}{T}$.

Les points sont alignés et la droite présente une pente : $\frac{W}{R} = 2,2 \cdot 10^3$ ce qui correspond à

$$W = 3,4 \text{ KCal.}$$

Ce chiffre est relativement faible par rapport aux énergies trouvées par LEWARTOVICZ (L⁶) pour la



quinone. Les résultats sont difficilement comparables, mais on peut néanmoins penser que le système azo-hydrarobenzène présente une irréversibilité du même ordre que le système quinone-hydroquinone, à la limite d'application de notre théorie des effets complètement irréversibles.

L'impossibilité d'appliquer la méthode classique

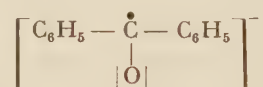
dans le cas de l'azobenzène serait donc dû plutôt à l'instabilité chimique du système azo-hydrazo qu'à l'irréversibilité du stade électrochimique. Quoi qu'il en soit, notre méthode profite de toutes les causes d'irréversibilité globale, qu'elles soient d'origine chimique ou électrochimique, qui interdisent l'établissement d'un potentiel d'équilibre.

d) *Hydrazobenzène*. — L'hydrazobenzène est beaucoup moins maniable que son produit d'oxydation. Il est instable en milieu acide, ce qui interdit les expériences dans ce domaine, et, d'une façon générale, très facilement oxydable à l'air. Les seules expériences faites sur ce corps, à pH = 12, fournissent des valeurs de 2β assez dispersées, groupées autour de 0,6-0,7. Cette simple approximation nous permet déjà de constater que, comme pour la quinone, la somme ($\alpha + \beta$) n'est pas égale à 1. Si nous voulons suivre un raisonnement analogue à celui de VETTER pour la quinone (V¹), il est possible que cette divergence s'explique comme étant l'indice d'une réduction en deux stades monoélectroniques. Mais d'autre part, les résultats obtenus en régime évolutif, permettent d'affirmer que la fixation du second électron ne contrôle pas le phénomène global; la première étape doit donc donner un ion ou un radical fortement instable, ce qui est peut-être en contradiction avec les hypothèses de VETTER.

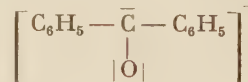
e) *Azobenzènes substitués en position para*. — La série des substances utilisées se déduit de l'azobenzène par mono-substitution, en position para des groupements fonctionnels suivants: OH, NH₂, N(CH₃)₂, SO₃H, CO₂H, COCl. L'étude de cette série soulève des questions de structure que nous réservons pour le dernier paragraphe. En ce qui concerne les valeurs de α et la cinétique de la réduction, seuls les trois derniers dérivés se comportent comme l'azobenzène lui-même. L'examen des temps de transition permet de penser que ces trois corps sont réduits suivant un processus direct, identique à la réduction de l'azobenzène. Les formes hydrazo sont stables et les valeurs trouvées pour les coefficients de transfert sont peu différentes de la valeur ($2\alpha \neq 1$) de l'azobenzène. Les trois premiers dérivés (OH, NH₂, N(CH₃)₂), par contre, présentent une cinétique beaucoup moins simple. Nous savons, par CONANT (C⁵) et C. COSTA (C⁹) que la réduction de l'hydroxy. et de l'aminoazobenzène ne s'arrête pas au stade hydrazo: il y a ensuite réduction des quinone-imines produites par dégradation de l'hydrazobenzène, et cette réaction à deux électrons se superpose au processus primordial. Il est donc impossible, dans ces cas, d'appliquer nos hypothèses cinétiques.

f) *Réduction des benzophénones sur électrodes de mercure*. — Nous n'avons pas cherché à faire une étude systématique de ces corps, mais à appliquer

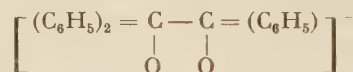
notre méthode aux cas de réductions franchement irréversibles que nous n'avons pas encore rencontrées. C'est pour cette raison que, conformément aux résultats polarographiques de KOLTHOFF (K⁴), WINKEL et PROSKE (W⁶), PASTERNAK (P¹), DAY (D¹) et PRÉVOST (P⁶), nous avons effectué toutes nos mesures à pH = 10, pH auquel nous sommes assurés d'avoir une réduction par deux électrons. Dans un tel milieu, nous trouvons toujours un mécanisme de réduction directe, que ce soit pour la benzophénone ou pour ses deux dérivés méthylés: phénylmésithylcétone et dimésithylcétone. Comme le suggère PASTERNAK, la cinétique de réduction à un tel PH doit se réduire au transfert des deux électrons, l'ion négatif formé étant stable en solution basique. Comme pour l'azobenzène, les résultats nous indiquent clairement — c'est la condition même de leur validité — que la fixation du second électron n'intervient nullement pour contrôler la vitesse globale de la réduction. S'il apparaît comme stade intermédiaire dans le processus de réduction, l'ion



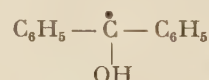
doit donc être réduit instantanément après sa formation pour donner l'ion définitif



ce qui évite en particulier sa dimérisation lente en pinacol



En milieu acide, par contre, le radical



présente une certaine stabilité, ce qui explique l'impossibilité d'obtenir, à pH faible, des résultats conformes à notre théorie et aussi l'apparition d'une certaine quantité de benzopinacol et de son produit de déshydratation, la benzopinacolone. Quant au nombre de transfert 2α , sa valeur est trouvée peu différente de 1-1,1. Un tel résultat nous assure de la validité de l'hypothèse de réduction directe dont le domaine d'application se trouve ainsi étendu à des substances aussi peu réductibles que les cétones aromatiques.

g) *Exemple d'une réduction n'obéissant pas au schéma théorique*: CrO₄K₂. — Nous avons déjà ren-

contré diverses substances qui, dans des conditions déterminées de pH, n'obéissent pas au schéma réactionnel théorique, à cause de réactions chimiques secondaires ou du fait d'une réduction en plusieurs stades. C'est à ce dernier groupe que semble appartenir le chromate étudié. Les courbes ($V-t$), obtenues sur mercure à pH = 3,5, n'ont pas de temps de transition net et présentent des oscillations qui peuvent provenir de la superposition de plusieurs réactions simultanées [voir VAGRAMIAN (V^3) et LEVINE (L^6)].

2. Influence de la structure sur la constante de vitesse de la réduction dans une série d'azobenzènes substitués.

Dans le paragraphe précédent, nous avons essayé de montrer que l'application de la théorie de la réduction directe s'étend à un vaste domaine chimique. Assuré de la validité de cette méthode, nous l'avons appliquée à l'étude de l'influence de la structure sur les paramètres électrochimiques, ce qui peut encore être considéré comme une tentative d'extrapolation à partir des résultats individuels ou locaux obtenus précédemment.

a) *Théorie.* — La variation d'énergie libre d'activation ΔF qui figure, d'après EYRING (G^6), dans l'expression de la constante apparente (K_1^0) est une fonction des paramètres de structure qui définissent les réactifs. D'un point de vue plus purement électrochimique, nous pouvons mieux analyser cette influence en considérant certains travaux théoriques sur le mécanisme intime du transfert d'électrons: voir WEISS (W^7) et PETROCELLI (P^8); il apparaît en particulier, que l'énergie d'activation supplémentaire, due à la présence d'un champ électrique, n'est de la forme: $ve\Delta V$, qu'à la condition de négliger les effets de polarisation permanente qui font intervenir la structure de la molécule. On peut donc s'attendre à la fois à une variation de la constante K_1^0 et du coefficient α en fonction des paramètres de structure. En ce qui concerne α , nous avons pu constater précédemment que l'effet de structure est faible; il présente d'ailleurs peu d'intérêt car il semble difficile de le rattacher à un ensemble théorique ou phénoménologique connu. Par contre, la variation de K_1^0 est directement interprétable par les théories de la chimie ondulatoire. Il faut d'ailleurs reconnaître que de telles méthodes sont difficilement applicables et, actuellement, l'utilisation des lois semi-empiriques, comme celle de HAMMET (H^3), est encore la seule solution pratique; remarquons d'ailleurs que cette loi n'est pas dénuée de toute base théorique et repose sur une approxi-

mation qui conduit à négliger la variation de l'énergie cinétique d'activation lorsque l'on passe d'une structure à une autre peu différente, dans une série aromatique et pour un type défini de réaction (G^5). En particulier, nous pouvons espérer que la loi de HAMMET: $\log k = \rho\sigma + \log k_0$ (où σ est un paramètre de structure) s'applique à la constante de vitesse globale de la réduction des azobenzènes de notre série. Rappelons que la constante K_1^0 est égale au produit d'une constante de vitesse de dissociation ionique et d'une constante de vitesse de réduction électrochimique. La loi de HAMMET, s'appliquant à chaque réaction séparément, doit aussi s'appliquer à la réaction globale résultant de leur addition. Si nous reprenons la formule III (F^6):

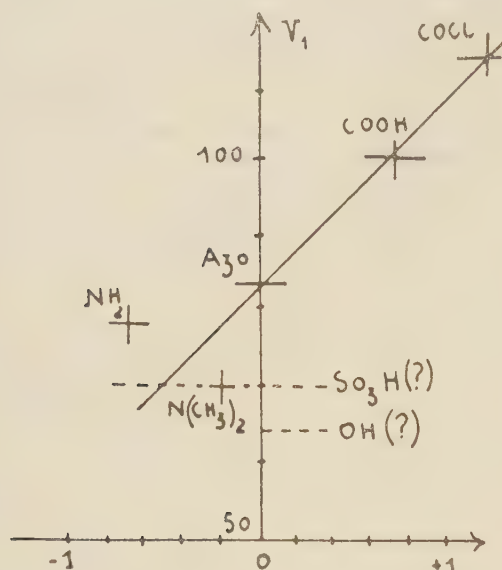
$$V = \frac{2,3 RT}{v\alpha F} \left\{ \log_{10} \frac{\alpha x_0}{i} + \log_{10} K_1^0 + \log_{10} \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \right\},$$

nous remarquons que, pour α , αx_0 , i , τ et t constants: $V = A + B \log_{10} K_1^0$; la valeur de $\log_{10} K_1^0$ est, à une constante près, égale à la valeur du potentiel V , mesuré dans les mêmes conditions électrochimiques et au même instant dans toute la série d'azobenzènes considérée. Nous préférons utiliser cette méthode qu'extrapoler la courbe ($\Delta_2 V - V$) au temps 0; elle évite de suivre l'évolution complète, en fonction du temps, du potentiel, ce qui n'est d'ailleurs pas possible dans le cas des amino- et hydroxyazobenzènes pour lesquels des réactions secondaires se produisent; nous admettons seulement, pour ces substances, que la réduction, en début d'électrolyse, est contrôlée uniquement par le processus de réduction à deux électrons, la réduction secondaire n'apparaissant qu'à un potentiel plus élevé. Pour cette raison, toutes les mesures sont faites une minute après la fermeture du circuit, ce qui nous écarte relativement peu de la valeur V_0 véritablement caractéristique de la réduction diélectronique.

b) *Résultats.* — On retrouve des essais analogues chez des auteurs assez anciens [SHIKATA (S^3) et CONNANT (C^5 , C^6)], et actuellement, les tentatives se multiplient, utilisant pour la plupart des résultats polarographiques (C^2 , L^7 , P^6). Parallèlement, des études théoriques (C^8) ou spectrographiques (B^2) des azobenzènes annoncent une variation assez faible des niveaux d'énergie électroniques de ces corps en fonction de la substitution. Nos résultats, obtenus avec des solutions acides (HCl, 1 N) d'azobenzènes, pour des concentrations de 3.10^{-3} N et une densité de courant $i = 55 \mu A/cm^2$, sont groupés dans le tableau suivant où la nature du groupe substituant est indiqué dans la première ligne:

Groupes. . . .	Azo	OH	NH ₂	N(CH ₃) ₂	SO ₃ H	COCl	COOH
$V_1(t = 1 \text{ mn})$.	83	64	79	70	70	115	100

Les tables de HAMMET (H^3) ne nous donnent malheureusement les valeurs de σ que pour quelques substituants: NH_2 , $N(CH_3)_2$, $COOH$, $COCl$. Le diagramme ci-contre, pour incomplet qu'il soit,



nous permet toutefois de remarquer que les dérivés à substituants acides: $COOH$, $COCl$, SO_3H , s'alignent assez bien avec l'azobenzène, encore que nous n'ayons pas de valeur exacte pour SO_3H . Quant aux dérivés hydroxylé et aminé, pour lesquels σ est négatif, ils se disposent de façon quelconque et, sans doute, faut-il rapprocher ce fait de leur isomérisation quinoïde en milieu acide: il n'y a en effet aucune raison pour qu'une réduction effectuée sur une structure quinoïde présente la même valeur de ρ qu'une réduction sur une structure benzénoïde, comme l'azobenzène et les dérivés acides.

Notre but n'étant pas d'obtenir systématiquement des résultats, mais de donner une méthode d'étude des réactions irréversibles, d'en dégager le domaine d'application et d'en montrer les limites, nous n'avons pas cru devoir reprendre cette étude dans de meilleures conditions chimiques, car, tels qu'ils apparaissent, ces derniers résultats nous indiquent d'une façon excellente à la fois la portée de la théorie (dans un certain domaine réactionnel et structural) et les conditions restrictives (de nature chimique et analytique) qu'elle impose nécessairement dans l'expérimentation.

Conclusion.

Devant l'impuissance des méthodes classiques, nous avons entrepris, dans cette étude, de rechercher

une méthode qui permette de distinguer une cinétique de réduction ou d'oxydation électrochimique directe d'une cinétique indirecte s'effectuant par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène dégagés à l'électrode.

En spécifiant certaines conditions théoriques, de caractère physique (champ plan, diffusion pure) ou chimique (nécessité d'une réaction électrochimique simple, en un seul stade), nous sommes arrivés à deux sortes de relations qui présentent des différences formelles assez accentuées pour qu'on soit sûr qu'aucune confusion n'est possible dans leur application. Muni de ces formules, nous avons abordé le domaine des réactions irréversibles et nous nous sommes assurés d'abord de leur validité physique en contrôlant certaines réactions de caractère déjà connu. Nous avons exploré ensuite certains groupes de systèmes typiquement irréversibles et obtenu la valeur des coefficients de transfert et l'allure des cinétiques de réduction correspondantes, ce qui ne pouvait être fait par les méthodes classiques, par défaut de réversibilité, ni par polarographie, par absence de théorie cohérente.

Nous avons montré que, dans le champ de notre étude, toutes les réductions et oxydations se font par voie directe, mais qu'il existe en général des équilibres ioniques entre les formes réellement introduites en solution et celles qui réagissent à l'électrode. Toute cette partie présente un caractère démonstratif qui est celui d'un essai de généralisation théorique plutôt que d'une étude expérimentale systématique d'un groupe déterminé de corps. Notre but a été de donner une méthode d'étude et d'en montrer la vaste application dans le domaine de la cinétique électrochimique.

Enfin, nous avons esquissé rapidement le problème des relations entre chimie structurale et cinétique électrochimique et de l'introduction des paramètres de structure comme facteurs de généralisation dans la systématique des réductions électrochimiques.

BIBLIOGRAPHIE

par ordre alphabétique

- (A1) L.I. ANTROPOV. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1950, **24**, 1428.
- (A2) L.I. ANTROPOV. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1951, **25**, 409.
- (A3) L.I. ANTROPOV. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1951, **25**, 4, 419.
- (A4) R. AUDUBERT. — *J. Phys. Rad.*, 1942, **3**, 81.
- (A5) R. AUDUBERT et H. QUINTIN. — *C.R.*, 1942, **214**, 704.
- (A6) R. AUDUBERT. — *Disc. Faraday Soc.*, 1947, **1**, 72.
- (A7) R. AUDUBERT. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 2106.
- (A8) R. AUDUBERT. — *Les ions en solution*, P.U.F., 1955, 288.
- (B1) E. BILMANN et J.H. BLOM. — *J. Chem. Soc.*, 1924, CXXV, 1 719.
- (B2) P.P. BIRNBAUM, J.H. LINDFORD. et D.W.G. STYLE, *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 735.

- (B5) F.P. BOWDEN et J.N. AGAR. — *Ann. Rep. on the Prog. of Chem.*, 1938, **35**, 90.
- (B6) F.P. BOWDEN et J.N. AGAR. — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **A 169**, 206.
- (B7) J.H. BREWSTER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 6361.
- (B8) BROCKMAN. — *Electro-organic Chemistry*, Chapman et Hall, London, 1926.
- (B9) J.A.V. BUTLER et G. ARMSTRONG. — *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **CXXXIX**, 406.
- (B10) J.A.V. BUTLER. — *Electrochemical Phenomena at interfaces*, Methuen London, 1951, 190.
- (B11) J.A.V. BUTLER. — *Electrochemical Phenomena at interfaces*, Methuen London, 1951, 204.
- (C1) W.N. CARSON. — *Anal. Chem.*, 1950, **22**, 1 565.
- (C2) CL. CALZOLARI. — *La Ricerca Scientif. an.*, 1954, **24**, 7.
- (C3) K.N. CAMPBELL et B.K. CAMPBELL. — *Chem. Rev.*, 1942, **31**, 77.
- (C4) Ch. R. CASTOR et J.H. SAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6, 1 427.
- (C5) J.B. CONANT et M.F. PRATT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2 468.
- (C6) J.B. CONANT. — *Chem. Rev.*, 1927, **III**, 1.
- (C7) G. COSTA. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1953, **83**, 875.
- (C8) C.A. COULSON et J. JACOBS. — *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1 983.
- (C9) G. COSTA. — *Ann. Chim.*, 1955, Rome **45**, 387.
- (D1) R.A. DAY, S.R. MILLIKEN et W.D. SHULTS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2 741.
- (D2) D.D. DEFORD, J.N. PITTS et C.J. JOHNS. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 939.
- (D3) P. DELAHAY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3497.
- (D4) P. DELAHAY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4944.
- (D5) P. DELAHAY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1430.
- (D6) P. DELAHAY et T. BERZINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2486.
- (D7) P. DELAHAY et T. BERZINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4205.
- (D8) P. DELAHAY, C.C. MATTAX et T. BERZINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5319.
- (D9) P. DELAHAY et C.C. MATTAX. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 874.
- (D10) P. DELAHAY et W. VIELSTICH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4955.
- (D11) P. DELAHAY et P. RUETSCHI. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1, 195.
- (D12) P. DELAHAY et G. MAMANTOF. — *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 4, 478.
- (D13) P. DELAHAY et T. BERZINS. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 5, 972.
- (D14) M. DODERO, C. DEPORTES et R. MAYOND. — CITCE Poitiers, 1954; Butterworths Pub., p. 294.
- (D15) P. DELAHAY. — *New instrumental methods in electrochemistry*, Inter. Publ. N.-Y., 1954.
- (E1) M. EISENBERG, C.W. TOBIAS et C.R. WILKE. — *J. Electrochem. Soc.*, 1955, **202**, 7, 415.
- (E2) G. EMSCHWILLER. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 184.
- (F1) G. FEUILLADE. — *C.R.*, 1954, **239**, 268.
- (F2) G. FEUILLADE. — *C.R.*, 1954, **239**, 535.
- (F3) G. FEUILLADE. — *C.R.*, 1954, **239**, 1383.
- (F4) R.H. FOWLER. — *Trans. Faraday Soc.*, 1932, **28**, 368.
- (F5) G. FEUILLADE. — *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 770-773.
- (F6) G. FEUILLADE. — *J. Chim. Phys.* 1957, pp. 620 à 632.
- (G1) H. GERISCHER et R.J. VETTER. — *Z. für Physikal. Chem.*, 1951, **197**, 92.
- (G2) L. GIERST et A.L. JULIARD. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 701.
- (G3) L. GIERST. — *L'électrolyse sous densité de courant constante en régime stationnaire*, CITCE.
- (G4) GLASSTONE et HICKLING. — *Electrolytic oxidations and reductions*, Van Nostrand Co. N.-Y., 1936, p. 90.
- (G5) Cl. GUERILLOT. — *C.R.*, 1956, **242**, 2 565.
- (G6) GLASSTONE, LAIDLER et EYRING. — *Theory of rate processes*, Mc Graw hill, 1941, p. 575 et 584.
- (H1) HABER et RUSS. — *Z. Phys. Chem.*, 1904, **47**, 257.
- (H2) H.S. HARNED et B.B. OWEN. — *Physical chemistry of Electrolytic solutions*, Reinhold Pub., 1950.
- (H3) L.P. HAMMETT. — *Physical Organic Chemistry*, Mc Grawhill, 1940, p. 117, 120, 185, 188 et 194.
- (H4) A. HICKLING. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, n° 226.
- (H5) A. HICKLING. — *Trans. Faraday Soc.*, 1941, **37**, n° 245.
- (H6) A. HICKLING. — *Trans. Faraday Soc.*, 1941, **37**, n° 246, p. 532.
- (H7) P.J. HILLSON et P.P. BIRNBAUM. — *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 478.
- (H8) H. HOLTAN. — *Proc. Konink. Ned. Ak. u. Wet.*, 1954, **LVII**, 592.
- (H9) T.P. HOAR et J.N. AGAR. — *Disc. Faraday Soc.*, 1947, **1**.
- (H10) T.P. HOAR et J.N. AGAR. — *Disc. Faraday Soc.*, 1947, **1**, 162.
- (H11) H. HOLTAN. — *Kon. Ned. Ak. Wet. Proc. Sect. Sci.*, 1953, **LVI**, 510.
- (H12) H. HOLTAN. — *Electric Potentials in thermocouples and thermocells*, Thesis, Utrecht, 1953.
- (H13) R. HAASE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 7, 724.
- (I1) N. IBL et K. BUOB et G. TRIMPLER. — *Helv. Chem. Acta*, 1954, **XXXVII**, 2251.
- (I2) Mc INNES. — *Principales of electrochemistry*, Reinhold Pub., 1939, p. 225, 233.
- (J1) J. JANZ et TANIGUCHI. — *Chem. Rev.*, 1953, **53**, 397.
- (J2) W. JOST. — *Diffusion in solids, liquids, gases*, Academic Press, 1952.
- (K1) Z. KARAOGLANOFF. — *Z. für Elektrochem.* — 1906, **12**, 5.
- (K2) Ch. KASPER. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1940, **78**, 131.
- (K3) V. KING. — *J. Electrochem. Soc.*, 1955, **102**, 4, 193.
- (K4) KOLTHOFF et LINGANE. — *Polarography*, Intersci. Pub. 1946.
- (K5) KORTUM et J. O'M. BOCKRIS. — *Textbook of electrochemistry*, vol. II, p. 447 et 596.
- (K6) I.M. KLOTZ, H.A. FIESS, J.Y. CHENHO et M. MELLOY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5 136.
- (L1) M.W. McLACHLAN et P. HUMBERT. — *Mém. Sci. Math.*, fasc. 1941. 6.
- (L2) B. LEVICH. — *Disc. Faraday Soc.*, 1947, n° 1, 37.
- (L3) E. LEWARTOWICZ. — *C.R.*, 1949, **229**, 1326.
- (L4) E. LEWARTOWICZ. — *C.R.*, 1950, **230**, 1773.
- (L5) E. LEWARTOWICZ. — *C.R.*, 1951, **232**, 1756.
- (L6) E. LEWARTOWICZ. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 10, 557.
- (L7) N.J. LEONARD, H.A. LAITINEN et H. MOTTUS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 13, 3 300.
- (L8) P. LIENARD. — *Ing. et Techn.*, 1955, **77**, 69.
- (L9) A.I. LEVINE et A.I. FALITCHEVA. — *Chrome dur, mars* 1956.
- (M1) O.H. MULLER. — *Chem. Rev.*, 1939, **24**, 95.
- (P1) R. PASTERNAK. — *Helv. Chem. Acta.*, 1948, **XXXI**, 753.
- (P2) R. PIONTELLI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1953, **83**, 357.
- (P3) R. PIONTELLI. — *Corrosion*, 1953, **9**, 4, 115.
- (P4) R. PIONTELLI, G. BIANCHI, U. BERTOCCI, G. GUERCI et B. RIVOLTA. — *Zeit. für Elektro.*, 1954, **58**, 1, 54.
- (P5) M. POURBAIX. — *Chem. Soc.*, 1954, **104**, 9, 217 C.
- (P6) Ch. PREVOST, P. SOUCHAY et Ch. MALEN. — *Bull. Soc. Chim.*, France 1953, p. 78.
- (P7) L. PRIGOGINE. — *Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Dunod-Desoer, 1947, p. 62, 124, 128.
- (P8) J.V. PETROCELLI. — *J. Electrochim. Soc.*, 1951, **98**, 187.
- (R1) Ch.N. REILLEY, W.D. COOKE et N.H. FURMAN. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1 030.
- (R2) Ch.N. REILLEY, G.W. EVERETT et R.H. JOHNS. — *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 4, 483.

- (R3) R. ROSENTHAL, A.E. LORCH et L. HAMMETT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1 795.
- (R4) H. RUBIN et F.C. COLLINS. — *J. Phys. Chim.*, 1954, **58**, 11, 958.
- (R5) E. RUFENER. — *La mise en équation des résultats d'expérience*, Dunod éd.
- (S1) H.J.S. SAND. — *Phil. Mag.*, 1901, **I**, 45.
- (S2) M.S. SHERILL, Ch. B. KING et R.C. SPOONER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 170.
- (S3) M. SHIKATA et I. TACHI. — *J. Chem. Soc.*, 1932, Japan **53**, 834.
- (S4) A.I. SHLIGIN. — *Trudy Soveshchaniya Elektrokhim. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 1950, 1953, p. 322-334.
- (T1) J.S. THOMSEN. — *Phys. Rev.*, 1953, **9**, 1263.
- (T2) R.C. TURNER et C.A. WINCKLER. — *Electrochem Soc.*, 1952, **99**, 78.
- (V1) K.J. VETTER. — *Z. für Electrochem.*, 1952, **58**, 8, 797.
- (V2) A. VOLPI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1947, Anno LXXXVII vol. LXXVII, p. 473.
- (V3) A.T. VAGRAMYAN et D.N. USATCHEV. — *Chrome dur*, fév. 1956.
- (W1) C. WAGNER. — *J. Electrochem Soc.*, 1951, **98**, 116.
- (W2) H.F. WEBER. — *Wiedemann's Ann. Phys.*, 1879, **7**, 469, 536.
- (W3) C.R. WILKE, M. EISENBERG et C.W. TOBIAS. — *J. Electrochem. Soc.*, 1952, **99**, 12, 361 C.
- (W4) C.R. WILKE, M. EISENBERG et C.W. TOBIAS. — *Electrochem. Soc.*, 1953, **100**, 11, 513.
- (W5) R. WÜRMSER. — *Oxydations et Réductions*, Paris, 1930, p. 306.
- (W6) A. WINKEL et G. PROSKE. — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1938, **71**, 9, 1 785.
- (W7) J. WEISS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1954, **222**, 1 148, 128.
- (W8) S. WAWZONECK et J.D. FREDRICKSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3 985.
-

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE PAR LA MÉTHODE A COURANT CONSTANT

I. — Introduction générale	5
A. Orientation et projet de recherche	5
B. Généralités sur les réactions électrolytiques irréversibles.	5
1. Définitions cinétiques	5
2. Définitions thermodynamiques	7
3. Définitions statistiques.	7
C. Généralités sur la cinétique de réduction et d'oxydation	7
1. Premier groupe d'hypothèses.	8
2. Second groupe d'hypothèses.	8
II. — La méthode à courant constant	9
A. Historique	9
B. Schéma de la méthode	10
C. La réduction directe d'une substance ox. en une substance red.	10
1. Hypothèse et établissement des formules	10
2. Utilisation des formules et mode de calcul	12
D. La réduction indirecte d'une substance ox. en une substance red.	13
1. Hypothèse et formules	13
2. Application des formules et mode de calcul	14
E. Les conditions fondamentales d'application imposées par la théorie.	15
1. L'uniformité du champ électrique	15
2. La stabilité de la diffusion	15

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE

A. Description du montage et des appareils	17
1. Organe assurant la stabilité mécanique	17
2. Chauffage	17
3. Organes réalisant l'uniformité du champ électrique	17
4. Organes annexes dépendant de la cellule	19
5. Circuit de mesure	19
6. Circuit d'alimentation	20
B. Composition des solutions	20
1. Le solvant	20
2. Le tampon et l'électrolyte support	20
3. Les dépolarisants	21
C. Technique de mesure et acquisition des résultats	22
1. Détail d'une expérience	22
2. Les corrections systématiques à température variable	22
3. Remarques sur certaines causes d'erreurs aberrantes	24
D. Les résultats	26
1. Cinétique électrochimique et coefficients de transfert	26
2. Influence de la structure	29
Conclusion	30
Bibliographie	30

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Décomposition catalytique de l'eau oxygénée.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 Novembre 1957,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1958).
